RUDOLF BERNHARD:

# ÜBER EINIGE ZUM DIANILIDO-μ-CYANHYDROBENZOÏN IN BEZIEHUNG STEHENDE VERBINDUNGEN.

# Über einige zum

# Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn

# in Beziehung stehende Verbindungen.

---

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

**Rudolf Bernhard**

aus **Rüssingen** (Pfalz).


Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1906.

---


**München 1906.**

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Meinen lieben Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München begonnen und nach Fertigstellung des Neubaues für die chemische Abteilung im organischen Laboratorium zu Ende geführt.

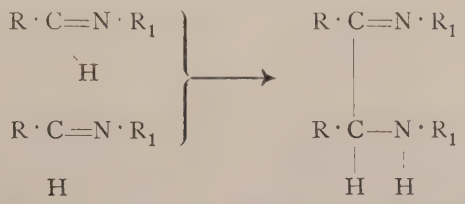
Den Leitern genannter Institute, Herrn Professor Dr. G. Schultz bezw. Herrn Professor Dr. A. Lipp möchte ich an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Ebenso bin ich Herrn Privatdozent Dr. G. Rohde, der auch die Anregung zu diesen Untersuchungen gab und sie durch wertvollste Winke förderte, für das mir stets bewiesene Wohlwollen zu grossem Danke verpflichtet.

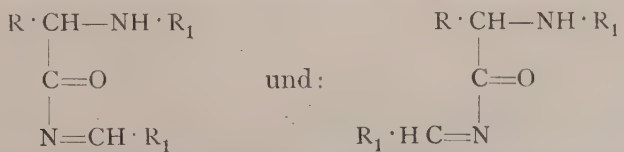
# I.

# Benzoïnanilanilid.

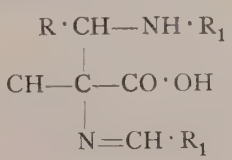
Bei Versuchen, aromatische Schiff'sche Basen der allgemeinen Form: R·CH=N·R₁ zu bimolekularen Verbindungen von Benzoïncharakter zu kondensieren, hatten W. v. Miller und Plöchl[1]) nicht die im Sinne der Gleichung:



erwarteten Produkte erhalten, sondern in der Regel 2 im Verhältnis der Stereoisomerie stehende, als Säureamide der Form:



aufgefasste Verbindungen, und eine dazu in Beziehung stehende Säure, der sie die Konstitution:



beilegten.

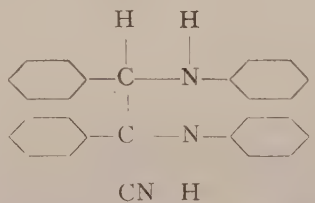
[1]) W. v. Miller und Plöchl, Ber. 29, 1732 (1896); 31, 2699 (1898).

W. v. Miller und Plöchl wiesen nach, dass die Bildung obiger Körper auf einer Vereinigung von Nitril und Aldehyd beruht und führten die Reaktion mit einer grossen Anzahl von Schiff'schen Basen und Aldehyden durch.

Als aber V. Rhomberg[1]) auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. Rohde es im hiesigen Laboratorium versuchte, die Reaktion auch auf aromatische Ketone auszudehnen, erhielt er keinen analog konstituierten Körper. Vielmehr entstand beim Erhitzen von Hydrocyanbenzylidenanilin:

mit Acetophenon und alkoholischem Kali die nämliche Verbindung wie bei Anwendung von Benzophenon. Es war also das erhaltene Produkt lediglich durch Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Nitril allein entstanden und das Keton überhaupt nicht in Reaktion getreten.

Rhomberg stellte für seinen dergestalt erhaltenen Körper folgende Konstitutionsformel auf:

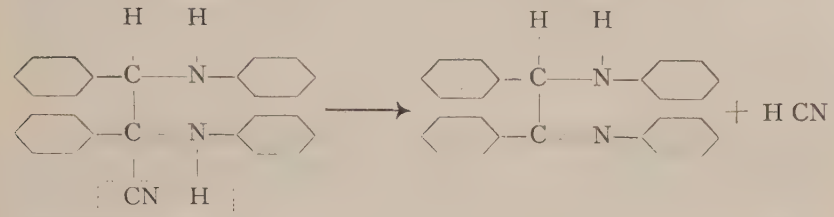


welche durch Untersuchungen von Fr. Flessa[2]) bestätigt wurde. Dieser benutzte zur Beweisführung in der Hauptsache synthetische Methoden, während Rhomberg seine Auffassung auf den Abbau seiner Verbindung zu Benzildianil stützte. Das letztere entstand unter lebhafter Blausäureentwicklung, wenn er sein Produkt für sich auf 220—230°, bezw. mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Phenol oder Anilin mindestens 15 Minuten zum Sieden erhitzte.

Einen anderen, mehr grünlich-gelben Körper, den er aber, als zunächst weniger für ihn wichtig, nicht näher untersuchte, erhielt Rhomberg neben Benzildianil, wenn er das Erhitzen mit den angegebenen Solventien nur kurze Zeit fortsetzte. Da

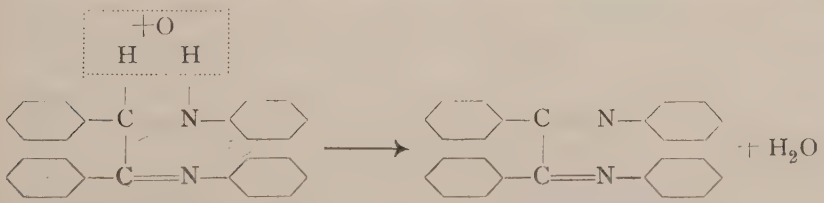
[1]) V. Rhomberg, Inaugural-Dissertation (München) 1905.
[2]) Fr. Flessa, Inaugural-Dissertation (München) 1905.

die Bildung der grüngelben Substanz gleichfalls unter starker Blausäureentwicklung vor sich geht, so lag es nahe, die Verbindung als erstes Abbauprodukt des Rhomberg'schen Körpers nach der Gleichung:

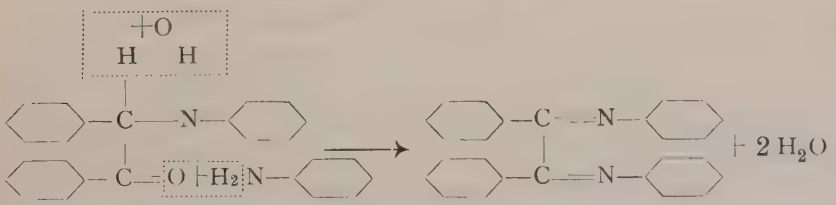



aufzufassen.

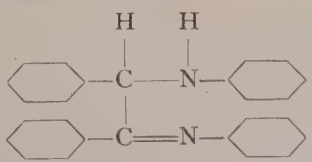
Das Benzildianil kann durch Abspaltung zweier H-Atome unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs entstanden gedacht werden:




Diese Anschauung erschien durch eine Beobachtung von Lachowicz[1]) gestützt, der bei dem Versuch der Kondensation von Benzoïnanilid und Anilin zu Benzoïnanilid statt des letzteren Benzildianil erhielt, was sich ebenfalls nur durch eine Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs erklären liess:




In der Tat ergaben meine Untersuchungen, dass der grüngelbe Körper Benzoïnanilanilid:



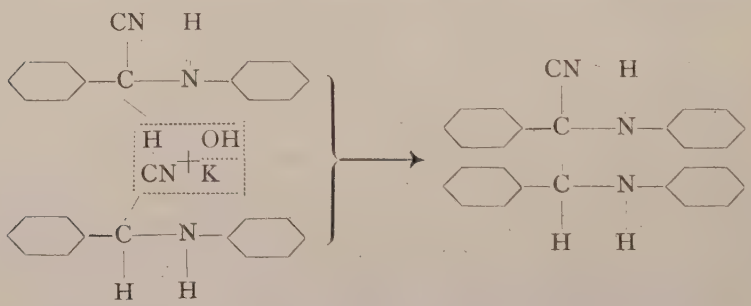

[1]) Lachowicz, Wiener Monatshefte, 14, 283. (1893).

ist und in der vorausgesetzten Weise in Benzildianil übergeht. Da ich anderseits nachweisen konnte, dass durch Anlagerung von Blausäure an das Benzoïnanilanilid wieder die Rhomberg'sche Verbindung (Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn) entsteht, so ist jetzt der genetische Zusammenhang aller dieser Körper einwandfrei festgestellt.

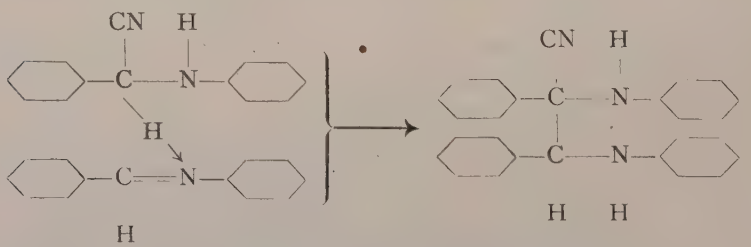
## Darstellung des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns

nach einem neuen, besonders einfachen Verfahren.

Rhomberg hatte das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn erhalten, indem er Hydrocyanbenzylidenanilin und Aetzkali in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler kochte und die Reaktionsflüssigkeit dann mehrere Tage stehen liess. Der sich hiebei vollziehende Prozess lässt sich wie folgt formulieren:



Flessa hat diese Methode verbessert, indem er bei gewöhnlicher Temperatur arbeitete; noch bessere Ausbeuten erzielte er, als er den Aufbau des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns durch Anlagerung von Hydrocyanbenzylidenanilin an Benzylidenanilin im Sinne des Schemas:

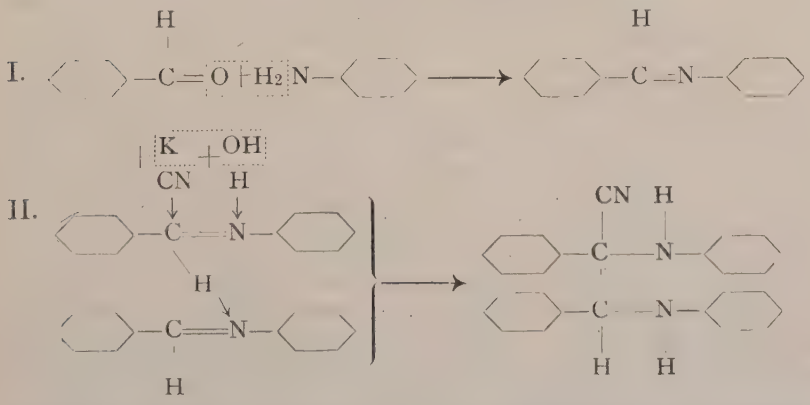


mit Hilfe von Cyankalium bewerkstelligte.

Die ausserdem noch von ihm angegebenen Darstellungsmethoden — Erhitzen von Benzoïn, bezw. Benzoïnanilid, mit Anilin und Blausäure im Druckrohr — sind in der Ausführung komplizierter und infolge der Verwendung absoluter Blausäure nur schwierig in grösserem Masstabe ausführbar. Es wurde daher beschlossen, die Rhomberg'sche Verbindung nach dem zweiten Flessa'schen Verfahren aus Hydrocyanbenzylidenanilin und Benzylidenanilin zu gewinnen.

Hiebei entdeckte ich nun, dass man schon bei der Darstellung des Hydrocyanbenzylidenanilins zum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn gelangt, wenn man, — statt nach Cech[1]) Benzaldehyd und Anilin für sich in Alkohol zu lösen und bei Zimmertemperatur mit Cyankaliumlösung zu versetzen — Benzaldehyd und Anilin zusammen bringt, die unter Ausscheidung von Wassertröpfchen rasch trübe werdende Mischung mit Alkohol aufnimmt und nun die Cyankaliumlösung noch heiss zufügt.

Der Prozess verläuft dabei nach dem Schema:



und ist zugleich ein Beispiel für die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Schiff'schen Basen, indem die geringe Aenderung der Versuchsbedingungen zu einem so wesentlich anderen Ergebnis führt.

Die Ausbeuten bei dieser neuen Methode betrugen bis zu 75%. Da man ferner keinerlei besondere Ausgangsprodukte

[1]) C. O. Cech, Ber. 11, 246; Hinsichtlich anderer Darstellungsweisen des Hydrocyanbenzylidenanilins vgl.: Tiemann u. Piest, Ber. 15, 2028; W. v. Miller u. Plöchl, Ber. 25, 2020; Sachs u. Goldmann, Ber. 35, 3332.

herzustellen hat, und ausserdem die Operationen einfache sind, so wurde in der Folge stets dieses Verfahren zur Gewinnung des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns benutzt.

Die Durchführung der Reaktion geschieht am vorteilhaftesten in folgender Weise:

Molekulare Mengen Benzaldehyd (107 g) und Anilin (93 g) werden zusammengegeben, wobei Erwärmung und milchige Trübung d. h. Bildung der Schiff'schen Base stattfindet. Die entstandene Emulsion, bezw. der beim Erkalten daraus abgeschiedene Krystallkuchen, wird mit der gleichen Menge Alkohol aufgenommen und nun eine gesättigte, wässerige Lösung von Cyankalium — etwa die doppelte theoretisch benötigte Menge — noch heiss in mehreren Portionen unter kräftigem Schütteln eingetragen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll etwa 35° betragen; bei höherer Temperatur müsste man damit rechnen, dass wenigstens teilweise die vorhin erwähnte Reaktion von W. v. Miller und Plöchl verläuft[1]). In dem Maasse, wie die Flüssigkeit erkaltet, wird sie trüb und trennt sich beim Stehen in zwei Schichten, eine schwere, hellgelbe, und eine leichtere, rötliche; die untere ist undurchsichtig und wird bald halbfest. Um die Reaktion zu vollenden, schüttelt man tüchtig weiter und lässt die erhaltene homogene Emulsion über Nacht stehen, wobei sie zu einem Brei mikroskopischer Krystalle gesteht. Man kann nun bereits absaugen und die Mutterlauge zur Erzielung einer zweiten Krystallisation, nach neuerlichem Zusatz von Cyankaliumlösung, noch einige Tage stehen lassen, oder man verfährt mit der Gesamtmenge ebenso. Der orangefarbene Krystallbrei wird kräftig abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und nun zur Entfernung der alkalischen Bestandteile so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses keinen Rückstand mehr hinterlässt. Nach abermaligem Decken mit Alkohol, bezw. Trocknen auf dem Tonteller, wird nun noch mit Alkohol ausgekocht, um die letzten Spuren von Ausgangsprodukten bezw. Verunreinigungen zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 70—75% (z. B. im angezogenen Falle 139 g).

Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist bereits rein weiss und schmilzt bei 210°. Durch Umkrystallisieren aus Essig-

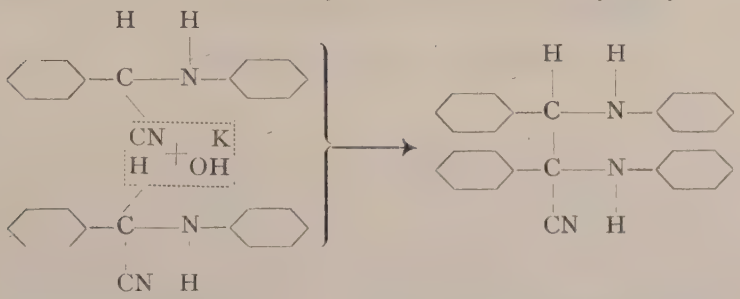
[1]) Vgl. Bruhn, Ber. 31, 2701 (1898).

ester oder Benzol werden schöne weisse Nadeln, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 213—217° schmelzen[1]), erhalten. Beim Erhitzen für sich auf etwa 225°, sowie beim Kochen mit Phenol oder Anilin entwickelt die Substanz Blausäure; aus der dabei entstehenden gelben Schmelze bezw. Reaktionsflüssigkeit scheidet Methylalkohol Krystalle von Benzildianil ab. — Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2028 g Substanz 19,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3$: |
|---|---|
| N = 10,62. | N = 10,78. |

Die neue Synthese, welche sich nach meinen Erfahrungen auch auf homologe Basen, z. B. m-Toluidin ausdehnen lässt, vervollständigt die Reihe der auf Kondensation von Schiff'scher Base und Nitril beruhenden Bildungsweisen des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns. Im Folgenden sei nochmals eine Uebersicht derselben gegeben:

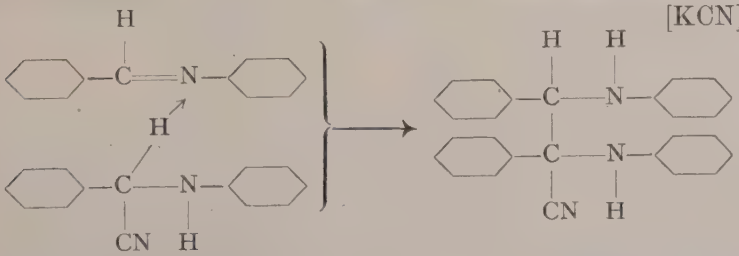
1) Methode von Rhomberg: 2 Moleküle Nitril [KOH]:



In der Wärme; Ausbeute 30%.

2) Verbesserung von Flessa:
Zimmertemperatur; Ausbeute 75%.

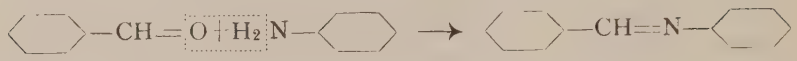
3) 2. Verfahren v. Flessa: 1 Mol. Schiff'sche Base, 1 Mol. Nitril, [KCN]:

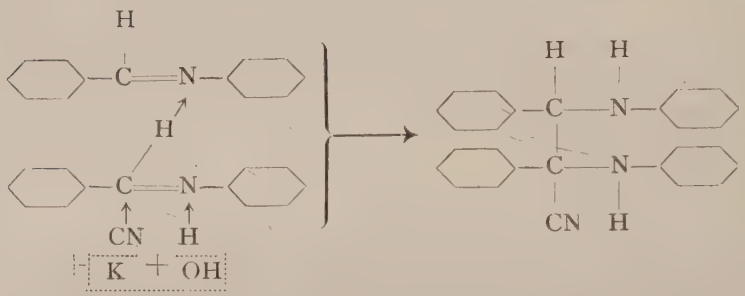


Zimmertemperatur; Ausbeute 80%.

[1]) Vgl. Flessa, Inaugural-Dissertation.

4) Die neue Synthese: Aldehyd + Base + KCN:

I. 

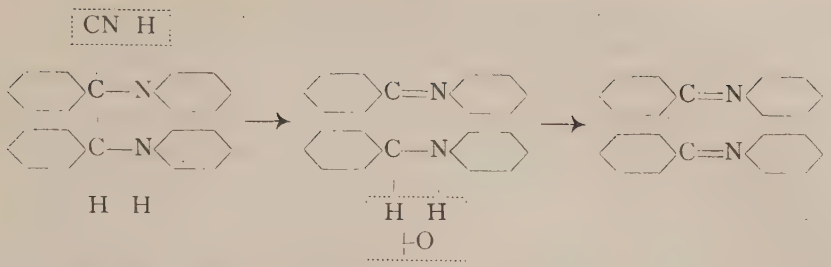
II. 

Temperatur 35°. Ausbeute 75%.

## Gewinnung von Benzoïnanilanilid aus dem Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn.

Rhomberg beobachtete die Bildung des in Rede stehenden Produktes, als er das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn kurze Zeit mit Phenol oder Anilin kochte. Die anfangs farblose Lösung wurde rasch gelb und es entwich Blausäure in Strömen. Auf Zusatz von Alkohol schied sich dann zuerst ein krystallinischer, grüngelber Körper von Schmelzpunkt 180—185° ab, dessen Filtrat beim Stehen schöne Tafeln von Benzildianil (Schmelzpunkt 142°) lieferte. Zu demselben Resultat gelangte er bei kurzem Erhitzen des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns für sich allein auf 220—225°; setzte er das Erhitzen dagegen längere Zeit fort, so konnte er das grüngelbe Produkt umgehen und erhielt dann direkt Benzildianil.

Den Angaben Rhombergs folgend, gelang es mir gleichfalls, das grüngelbe Produkt zu gewinnen; doch betrug die Ausbeute nur 20—25%, während etwa ebensoviel an Benzildianil erhalten wurde. Als ich aber unter der Voraussetzung, dass der grüngelbe Körper ein leicht oxydables Zwischenprodukt der Bildung des Benzildianils im Sinne der Gleichung:



darstelle (vgl. die Einleitung), den ganzen Prozess unter sorgfältigem Luftabschluss im Kohlensäurestrom ausführte, konnte ich die Bildung des Benzildianils hintanhalten und dementsprechend die Ausbeute am grüngelbem Produkt auf das Doppelte erhöhen.

Die besten Resultate erzielte ich schliesslich nach folgendem Verfahren:

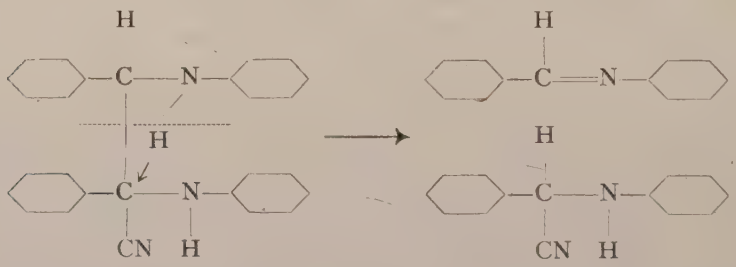
Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn wird im Kohlensäurestrom in der dreifachen Menge Phenol gelöst und vom Moment des Siedens an unter fortwährenden Durchleiten von Kohlensäure noch 3 Minuten gekocht; nach gelindem Abkühlen wird — ebenfalls immer unter Kohlensäureschutz — mit dem 3—4-fachen Volum Methylalkohol versetzt, worauf, besonders bei gleichzeitigem Anreiben, die Flüssigkeit rasch trübe wird und der grüngelbe Körper in feinkrystallinischem Zustand ausfällt. Lässt sich durch wiederholtes Anreiben und Kühlung mit Eis keine weitere Ausscheidung mehr erzielen, so wird rasch abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Aus der Mutterlauge scheidet sich, wenn man dieselbe ebenfalls durch eine Kohlensäureatmosphäre schützt, nach längerem Stehen nochmals eine kleine Menge des Körpers ab.

Das mit Methylalkohol gut ausgewaschene Produkt ist, besonders in feuchtem oder fein zerriebenem Zustande, von lebhaft grüngelber Farbe; je derber aber die Krystalle sind, desto mehr spielt die Nüance in's Goldgelbe. Unter dem Mikroskop zeigen sich meist keilförmige Krystalle, die mitunter zu Durchkreuzungszwillingen verwachsen sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 180—185°.

Beim Umkrystallisieren stellten sich Schwierigkeiten ein: einerseits ist die Substanz in den gebräuchlicheren Solventien schwer bis sehr schwer löslich; anderseits wird sie in Lösung

mehr oder weniger leicht zu Benzildianil oxydiert. Am besten eignen sich zum Umkrystallisieren Benzol oder Pyridin; in letzterem ist der Körper sogar schon in der Kälte reichlich löslich. Operiert man unter sorgfältigem Kohlensäureschutz, so erhält man aus konzentrierten Lösungen dieser Solventien das Produkt in derben, goldgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 193—195° und zwar besonders schön, wenn man der Lösung niedrigsiedenden Petroläther zugefügt hat. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das gepulvert wieder lebhaft grünstichige Produkt mit gelber Farbe; eine etwa auftretende Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Benzildianil an.

Wie schon die Ausbeute an grüngelbem Körper (35—50%) erkennen lässt, findet beim Kochen des Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïns mit Phenol neben obiger Blausäureabspaltung noch eine weitere Reaktion statt; es ist dies der Zerfall genannter Verbindung in Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin unter Spaltung des Benzoïnskerns: (Vgl. hiezu 2. Teil)



Diese Spaltung ist hauptsächlich eine Funktion der Temperatur und der Dauer des Erhitzens; doch kann man bei der Darstellung des grüngelben Zwischenproduktes nicht unter eine gewisse Grenze heruntergehen, da sonst ein Teil des Ausgangsmaterials unzersetzt bleibt, welches sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen lässt. Je länger man erhitzt, desto mehr nimmt die Menge des gebildeten Benzylidenanilins zu; es erklärt sich dies einfach daraus, dass das Hydrocyanbenzylidenanilin beim Kochen mit Phenol Blausäure verliert.

Ein nach dem beschriebenen Verfahren gewonnenes Präparat des grüngelben Produktes ergab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1531 g lieferten 0,4840 g $CO_2$ und 0,0909 g $H_2O$.
II. 0,1572 g „ 0,4068 g „ „ 0,0923 g „

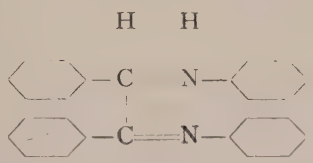
III. 0,1870 g lieferten 13,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und 728 mm
IV. 0,1566 g „ 11,4 „ „ „ 20° „ 728 „

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| d. h. in %: C = | 86,22 | 86,19 | — | — |
| H = | 6,65 | 6,58 | — | — |
| N = | — | — | 7,90 | 8,01. |

Diese Werte entsprechen einer Formel $C_{13}H_{11}N_2$, die jedoch mit Rücksicht darauf, dass der grüngelbe Körper ein Uebergangsprodukt zwischen Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn und Benzildianil ist, verdoppelt werden muss:

Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2$:
C = 86,19
H = 6,08
N = 7,73.

Damit hatte die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung der Identität der grüngelben Zwischenverbindung mit Benzoïnanilanilid:

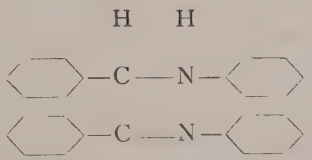


eine neue Stütze erhalten.

Da nun das Benzoïnanilanilid bisher nicht erhalten worden war[1]), so galt es, den vollständigen Konstitutionsbeweis zu erbringen, was sowohl auf synthetischem Wege, als auch mit Hilfe von Abbaureaktionen gelang.

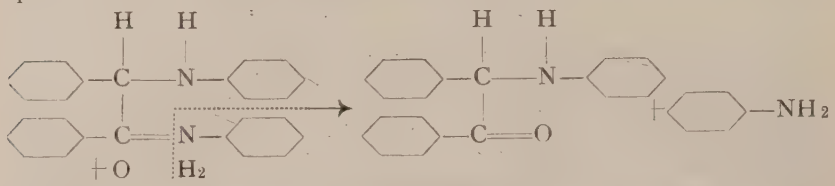
## Abbau des als Benzoïnanilanilid angesprochenen Zwischenproduktes zu Benzoïnanilid.

Betrachtet man die Formel:



[1]) Das von Lachowicz (Wiener Monatshefte 14, 283) als Benzoïnanilanilid angesprochene Produkt wurde später als Diphenylindol erkannt (vgl. Japp u. Murray, Ber. 26, 2638 (1893).

des Benzoïnanilanilids, so sieht man, dass die eine Molekülhälfte desselben den Rest des Benzylidenanilins repräsentiert. Normalerweise hat man demnach zu erwarten, dass das Benzoïnanilanilid analog dem Benzylidenanilin beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseranlagerung in Benzoïnanilid und Anilin gespalten wird:



Um diese Reaktion zu verwirklichen, wurde das fein pulverisierte und zur besseren Benetzung mit Alkohol befeuchtete gelbe Zwischenprodukt im Kohlensäurestrom mit mässig konzentrierter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten trat Farbenänderung ein, die Masse ballte sich zusammen und schmolz schliesslich zu gelblichen Klümpchen; bei weiterem gelinden Erhitzen zerteilten sich diese Klümpchen wieder und verwandelten sich in ein weisses, lockeres Pulver. Nachdem das letztere homogen erschien, wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Dabei wurde beobachtet, dass die sauere Reaktion der Waschflüssigkeit nicht verschwand, also vermutlich ein leicht dissociierendes Salz vorlag; dies wurde noch wahrscheinlicher, als beim Behandeln einer Probe mit heissem Wasser schwache Gelbfärbung eintrat.

Das Gewicht des über Aetzkali getrockneten, rein weissen Rohproduktes betrug für 1 g Ausgangssubstanz etwas über 0,8 g. Es schmolz bei 192—195° unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbnng. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol trat gleichfalls Zersetzung ein; aus mit Salzsäure gesättigtem Alkohol konnten jedoch schöne, feine, weisse Nadeln erhalten werden, die unter denselben Erscheinungen wie das Rohprodukt bei 197° schmolzen.

Beim Behandeln mit Alkali wurde die Substanz unter Verfärbung ins Gelbliche zersetzt und kam beim Erhitzen der Lauge auf Siedetemperatur zum Schmelzen. Die beim Abkühlen wieder erstarrende Masse war in Alkohol oder Methylalkohol leicht löslich und wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus diesen

Mitteln in feinen, blassgelben Nadeln, aus verdünnteren Lösungen auch wohl in derben Prismen vom Schmelzpunkt 99° erhalten. Das mit Salpetersäure übersättigte alkalische Filtrat gab mit Silbernitratlösung einen dicken, käsigen Niederschlag von Chlorsilber; es war also dadurch die weisse Substanz als salzsaures Salz charakterisiert.

Die Mutterlauge vom weissen Pulver hinterliess beim Eindampfen derbe strahlige Krystalle vom Schmelzpunkt 191°, die sich als salzsaures Anilin erwiesen. Die erhaltene Menge desselben betrug etwa $^1/_3$ der angewandten Substanz.

Nun geben Voigt[1]) bezw. Bischler und Fireman[2]) den Schmelzpunkt 99° für das Benzoïnanilid (Anilbenzoïn, Desylanilid) an und in der Tat liess sich das Abbauprodukt mit einem (nach Flessa durch 2stündiges Erhitzen von Benzoïn (10 g) und Anilin (5 g) im Rohr auf 200° dargestellten) Präparat der genannten Verbindung identifizieren. Auch stimmte das hieraus erhaltene salzsaure Salz im Schmelzpunkt, Aussehen und Verhalten mit dem oben beschriebenen weissen Spaltungsprodukt vollständig überein.

Aus diesen Feststellungen und den erhaltenen Ausbeuten an salzsauren Salzen geht hervor, dass die Salzsäure wirklich eine glatte Spaltung des grüngelben Körpers in 1 Molekül Benzoïnanilid und 1 Molekül Anilin bewirkte; umgekehrt ist also damit bewiesen, dass das zur Untersuchung stehende gelbe Zwischenprodukt Benzoïnanilanilid ist.

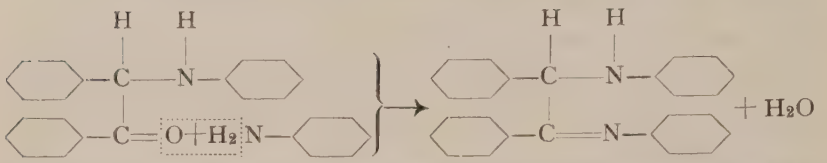
## Synthetische Darstellung des Benzoïnanilanilids.

Nachdem durch die Spaltung des gelben Körpers in Benzoïnanilid und Anilin seine Konstitution als Benzoïnanilanilid endgültig festgestellt war, schien es mir interessant, diese Verbindung auch synthetisch darzustellen.

Es kamen hierfür hauptsächlich folgende Bildungsmöglichkeiten in Betracht:

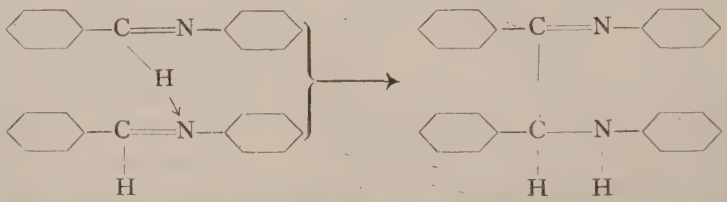
[1]) K. Voigt, J. f. pr. Ch. (34) 1887; [2]) Bischler u. Fireman, Ber. 26, 1336 (1893).

1. Kondensation von Benzoïnanilid mit 1 Molekül Anilin:

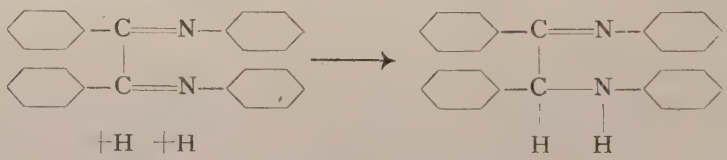


also der umgekehrte Prozess, wie die mit Salzsäure bewirkte Spaltung.

2. Verknüpfung zweier Moleküle Benzylidenanilin gemäss der Benzoïnreaktion:



3. Versuch, Benzildianil an nur einer Azomethingruppe zu reduzieren:



**1. Kondensation von Benzoïnanilid mit 1 Molekül Anilin.**

Der Aufbau des Benzoïnanilids aus Benzoïnanilid und Anilin ist schon mehrfach versucht worden; doch wurde dabei entweder Benzildianil[1]) erhalten, oder es bildete sich Diphenylindol[2]). Die letztere Verbindung entsteht, wenn man Benzoïnanilid (oder Benzoïn) mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink oder salzsaurem Anilin erhitzt. Ohne Zusatz dieser Kondensationsmittel hatte man meist überhaupt keine Einwirkung erzielt; wie ich selbst feststellte, geht z. B. der Prozess bei 7stündigem Erhitzen von Benzoïn mit überschüssigem Anilin im Rohr selbst bei einer Temperatur von 200—250° nur bis zum Benzoïnanilid und

[1]) Lachowicz, Wiener Monatshefte 14,283 (1893).
[2]) Bischler u. Fireman, Ber. 26. 1336 (1993); Japp u. Murray, Ber. 26, 2638.

ebenso erleidet auch dieses beim Erhitzen mit Anilin unter denselben Bedingungen keine Veränderung[1]). Da ich mit Hilfe von kräftigen Kondensationsmitteln wie Phosphoroxychlorid und Chlorzink, auch unter Anwendung von Druck und Steigerung der Temperatur bis zu 250° nicht zum Ziel gelangte, so versuchte ich die Kondensation durch Erhitzen von Benzoïnanilid im offenen Gefäss[2]) mit Anilin allein, bezw. mit gelinde wirkenden Mitteln, wie Chlorcalcium, zu bewirken. Hierbei konnte ich zunächst die Beobachtungen von Lachowicz[1]) bestätigen, denn bei Luftzutritt erhielt ich gleichfalls direkt Benzildianil. Als ich jedoch unter Kohlensäureschutz arbeitete, gelang es mir, tatsächlich das gewünschte Benzoïnanilanilid zu fassen. Im einzelnen verfuhr ich dabei folgendermassen:

Benzoïnanilid wird unter Durchleitung eines kräftigen Kohlensäurestroms in einem grösseren Ueberschuss von Anilin gelöst und im Paraffinbad mehrere Stunden auf ca. 170° erhitzt. Schon bei 80° beginnen sich unter schwacher Trübung der Flüssigkeit Wassertröpfchen am Kolbenhals niederzuschlagen, die sich bei höherer Temperatur stark vermehren, bis sie schliesslich durch den Kohlensäurestrom wieder fortgeführt werden. — Bei Zusatz von gekörntem Chlorcalium treten diese Erscheinungen natürlich nicht auf, sondern die Reaktionsflüssigkeit bleibt klar und erst bei einer 170° nicht mehr fernen Temperatur schlagen sich Tröpfchen im Ableitungsrohr nieder; dieselben bestehen jedoch in diesem Falle aus Anilin.

Nach dem Erkalten unter Kohlensäureschutz nimmt man mit nicht zuviel Benzol auf und schüttelt die Lösung zur Entfernung des überschüssigen Anilins — wiederum in einer Kohlensäureatmosphäre — mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Versetzt man nun mit Petroläther, so fällt ein feinkrystalliner, gelbgrüner Niederschlag aus, der in der Hauptsache aus Benzoïnanilanilid besteht. Durch Auskochen mit Methylalkohol, unter Kohlensäureschutz, wird dasselbe von unverändertem Benzoïnanilid und allenfalls gebildetem Benzildianil befreit. Ob

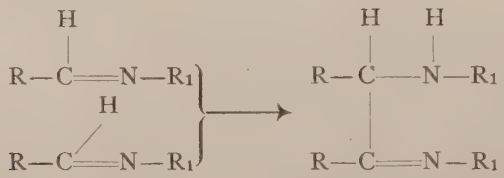
[1]) Vgl. die Fussnoten auf Seite 14.

[2]) Hiebei wird die Kondensation gegenüber dem Arbeiten im geschlossenen Rohr bei Abwesenheit von wasserentziehenden Mitteln insofern begünstigt, als abgespaltenes Wasser immer sofort entweichen kann und somit ein umgekehrter Verlauf der Reaktion ausgeschlossen ist.

das erhaltene Produkt frei von Benzildianil ist, erkennt man durch Eintragen desselben in konzentrierte Schwefelsäure — es darf hierbei nur Gelbfärbung, aber keine Rotfärbung eintreten. (Vgl. S. 16.)

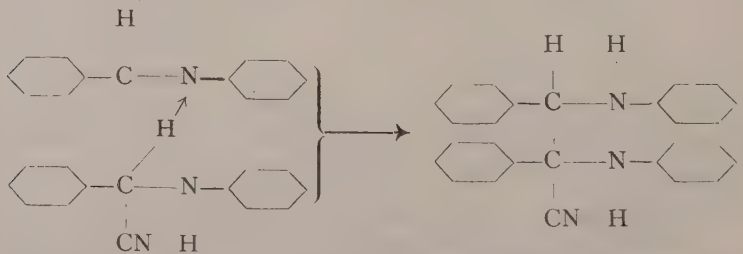
## 2. Versuche zur Verknüpfung zweier Moleküle Benzylidenanilin im Sinne der Benzoïnreaktion.

Schon W. v. Miller und Plöchl[1]) versuchten Schiff'sche Basen vom Typus des Benzylidenanilins mit Cyankalium im Sinne der Benzoïnreaktion:



zu kondensieren. Trotz Anwendung der verschiedensten Basen und Reaktionsverhältnisse gelang es ihnen jedoch nicht, dieses Ziel zu erreichen; vielmehr wurden bei längerer Einwirkung des Cyankaliums in der Hitze die bereits in der Einleitung erwähnten, als Säureamide aufgefassten Produkte erhalten.

Fr. Flessa[2]) fand bei Wiederholung dieser Versuche, dass sich in der Kälte gleichwohl eine Benzoïnkondensation erreichen lässt. Schon die unter der angegebenen Bedingung bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylidenanilin in alkoholischer Lösung erfolgende Bildung von Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn kann in gewissem Sinne als eine Art Benzoïnkondensation betrachtet werden, nur dass hier die Reaktion nicht zwischen 2 Molekülen Schiffscher Base, sondern zwischen 1 Molekül Benzylidenanilin und 1 Molekül seines Nitrils verläuft:



[1]) W. v. Miller u. Plöchl, Ber. 29, 1632 (1886); 31, 2699 (1889).
[2]) Fr. Flessa, Inaugural-Dissertation, S. 20 u. ff.

Neben dem Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn erhielt aber Flessa noch einen gelben Körper[1]) den er seines leichten Ueberganges in Benzildianil wegen für Benzoïnanilanilid hielt. War also die Auffassung Flessas richtig, so würde die Bildung dieses Körpers die Verwirklichung der auf Schiffsche Basen übertragenen typischen Benzoïnkondensation bedeuten.

Beim Vergleich des von Flessa für sein Produkt angegebenen Verhaltens fand ich nun, dass dasselbe mit demjenigen des von mir dargestellten Benzoïnanilanilids durchaus im Einklang steht und somit ausser Zweifel ist, dass Flessa die Benzoïnkondensation mit Benzylidenanilin durchgeführt hat. Allerdings verläuft in diesem Falle die genannte Reaktion nur in untergeordneter Weise, und es gelang Flessa nicht, das Benzoïnanilanilid auf diesem Wege in einer für die nähere Untersuchung ausreichenden Menge zu isolieren.

Ich habe nun in Fortsetzung der Experimente von Flessa versucht, das Benzoïnanilanilid frei von Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn zu erhalten und glaubte dies, da die letztere Verbindung nichts anderes wie das Blausäureadditionsprodukt des Benzoïnanilanilids ist, durch Zusatz von Aetzkali bewirken zu können. Doch führte diese Abänderung, wie zahlreiche Variationen bezüglich der Lösungs- und Kondensationsmittel, dann ferner der Konzentration, Temperatur und Zeitdauer, nicht zu befriedigenden Resultaten. In geringer Menge erhielt ich Benzoïnanilanilid frei von Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn bei gelindem Ueberschmelzen von fein pulverisiertem Cyankalium mit Benzylidenanilin und mehrwöchigem Stehenlassen der Schmelze, doch erschien die Wiederholung der bezüglichen Versuche wegen der geringen Ausbeute und des grossen Zeitaufwandes nicht lohnend.

Unter diesen Umständen hielt ich es für zweckmässig, zunächst einige Versuche über die Benzoïnkondensation selbst anzustellen.

Einer von Herrn Privatdozent Dr. Rohde geäusserten Ansicht folgend, dass sich bei dieser Reaktion aus Benzaldehyd und hydrolytisch gespaltenem Cyankalium wahrscheinlich zunächst Benzylidencyanhydrin bildet, welches dann mit einem weiteren Molekül Benzaldehyd unter Abspaltung von Blausäure

[1]) Flessa, Inaugural-Dissertation, S. 21.

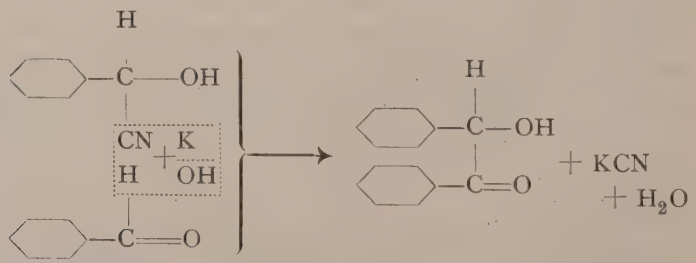
reagiert[1]) — habe ich die Benzoïnsynthese zu verwirklichen gesucht, indem ich von fertigem, aus berechneten Mengen Benzaldehyd und Blausäure bereitetem Benzylidencyanhydrin ausging und dasselbe mit Benzaldehyd zusammenbrachte.

Hierbei fand ich, dass die mit Benzylidencyanhydrin und Benzaldehyd allein unternommenen Versuche resultatlos verliefen, dass man aber glatt zum Ziel kommt, wenn man bei Gegenwart von Alkali operiert. Als ich z. B. molekulare Mengen Cyanhydrin und Benzaldehyd kurze Zeit mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis am Rückflusskühler erhitzte, erhielt ich eine dem Gesamtgehalt an Benzaldehyd entsprechende Ausbeute von Benzoïn und zwar war dasselbe schon als Rohprodukt rein weiss und schmolz bei 134°. Darnach beruht also die Benzoïnsynthese in der Tat, wie oben ausgesprochen, auf einer intermediären Bildung von Cyanhydrin, erfordert aber gleichzeitig die Gegenwart eines blausäureabspaltenden Mittels, als welches in dem durchgeführten Falle das zugesetzte Aetzkali, im Falle des üblichen Verfahrens[2]) das hydrolytisch (aus Cyankalium) entstandene Aetzkali funktioniert.

Schematisch lässt sich der Prozess wie folgt darstellen:

1.

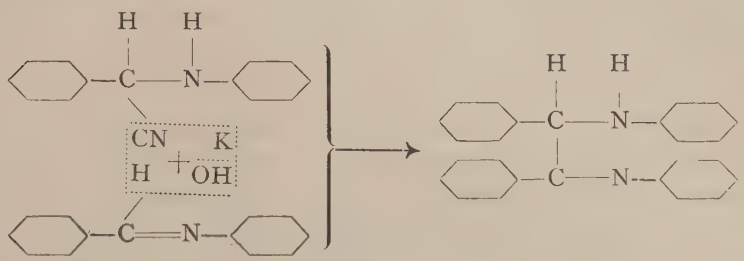
2.




[1]) Vgl. die sehr ähnlichen Anschauungen von Bredig u. Stern, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 582 ff. (Ref.: Ch. Centrbl. 1904. II, 835) und Stern, Zeitschr. f. Physikal. Chemie 50, 1905, 513—559. (Ref.: Centrbl. 1905. I, 612).

[2]) Zincke, Ann. 198, 151 (1879).

In Verwertung dieser Erfahrungen habe ich nun zur Darstellung des Benzoïnanilanilids molekulare Mengen Hydrocyanbenzylidenanilin und Benzylidenanilin der Einwirkung von Aetzkali unterworfen, wobei sich das Benzoïnanilanilid nach dem Schema:



hätte bilden sollen.

Trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel und Konzentrationen, sowie Aenderung der Temperatur und Zeitdauer, wurde jedoch die Bildung des Benzoïnanilanilids nie beobachtet; ebensowenig führte Ersatz des KOH durch NaOH, oder starke organische Basen, wie Pyridin und Piperidin zum Ziel, vielmehr entstand, falls überhaupt Reaktion statt hatte, stets Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn. Es scheint demnach, dass die Cyangruppe im fertigen Hydrocyanbenzylidenanilin zu fest gebunden ist, als dass sich die oben formulierte Reaktion vollziehen könnte.

Wie die bisher beschriebenen Versuche erkennen lassen, ist eine glatte Benzoïnreaktion trotz mannigfaltigster Aenderung der Versuchsbedingungen mit Benzylidenanilin bisher nicht gelungen. Nun gibt O. Schwab[1]) an, eine Kondensation in gewünschtem Sinne mit o-Oxybenzylidenanilin (Salhydranilin) erreicht zu haben, und zwar soll dieselbe schon beim Schütteln einer alkoholischen Lösung dieser Base mit einer wässerigen Cyankaliumlösung bei Zimmertemperatur erfolgen.

Die gegebene Vorschrift lieferte das von Schwab beschriebene Produkt in guter Ausbeute; auf Benzylidenanilin übertragen führte sie jedoch zum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn; ferner fand ich, das die Schwabsche Verbindung dem Benzoïnanilanilid gegenüber eine auffallende Beständigkeit gegen oxy-

[1]) Otto Schwab, Inaugural-Dissertation, Würzburg 1900.

dierende Einflüsse besitzt und im Gegensatz zum Benzoïnanilanilid einer Anlagerung von Blausäure unfähig ist.

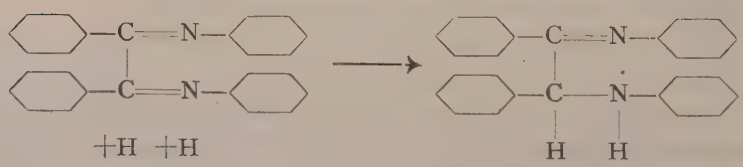
Neben der Verbindung von Schwab erhält man beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehydanilin mit einer wässerigen Cyankaliumlösung zwei weitere Verbindungen, die Schwab übersehen hat. Dieselben scheiden sich aus der Mutterlauge des Schwabschen Produktes aus, wenn man letztere mehrere Tage stehen lässt.

Der eine dieser Körper, der nur in geringer Menge entsteht, bildet lange, farblose, wasserlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 250° und erwies sich als das Kaliumsalz einer organischen Säure. Der zweite, in reichlicher Menge sich abscheidende Körper hinterbleibt als lebhaft rotgefärbtes, krystallinisches Produkt, wenn man das Gemisch mit Wasser behandelt.

Nach Umkrystallisieren aus Benzol wird dasselbe in prächtigen, je nach der Derbheit bordeaux- bis ziegelroten Krystallen erhalten, die einen äusserst lebhaften Stahlglanz besitzen und beim Bewegen durch den Umschlag der Farbe von Rot in Blau den Eindruck der Fluoreszenz hervorbringen. Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde zu 258° gefunden; sie scheint sehr beständig zu sein und gibt weder beim Erhitzen für sich noch mit Phenol Blausäure ab. Dieselbe Substanz wurde, ohne gleichzeitige Bildung des Schwabschen Körpers, in guter Ausbeute beim Erhitzen von o-Oxybenzylidenanilin mit Cyankalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhalten.

Ihre nähere Untersuchung wird, ebenso wie die des Schwabschen Produktes, zum Gegenstand einer besonderen Arbeit gemacht werden.

### 3. Versuch, durch halbseitige Reduktion des Benzildianils zum Benzoïnanilanilid zu gelangen:




Zur Ausführung dieser Reaktion unterwarf ich Benzildianil der Einwirkung von Natrium und Alkohol, Natriumalkoholat,

sowie Natrium- und Aluminiumamalgam[1]), und zwar wurde zunächst mit unzureichenden Mengen der gelinder wirkenden Mittel begonnen. Dabei blieb jedoch das Benzildianil meist unverändert und vor allem konnte nie die Bildung des Benzoïnanilanilids beobachtet werden. Erst bei Anwendung kräftiger Reduktionsmittel und höherer Temperatur fand Reduktion statt; jedoch verlief dieselbe augenscheinlich in anderem als dem gewünschten Sinne, da hierbei Entfärbung der Lösung eintrat.

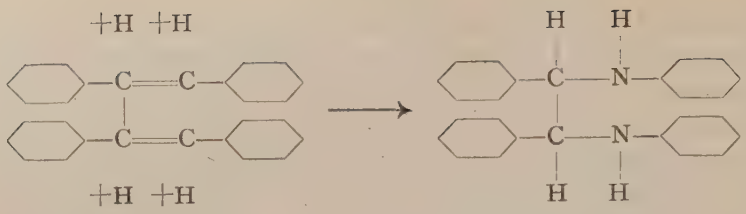
Die besten Resultate erzielte ich mit Natrium und Amylalkohol in siedender Lösung, indem ich folgendermassen verfuhr:

Benzildianil wurde mit der 10—15 fachen Menge Amylalkohol am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzt und nun Natrium in kleinen Stücken eingetragen: die Reaktionsflüssigkeit wurde zusehends blasser und war nach einiger Zeit gänzlich entfärbt. Sobald die letzten Anteile des Natriums verbraucht waren, wurde zur Zersetzung des gebildeten Natriumamylats wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, bis dieses nicht mehr alkalisch reagierte. Die amylalkoholische Lösung wurde nun warm mit dem 2 –3 fachen Volum Wasser und hierauf mit soviel Alkohol versetzt, dass die entstandene Schichtung wieder verschwand. Es begann dann, noch vor völligem Erkalten, die Ausscheidung eines rein weissen, derbkrystallinen Produktes. Nach dem Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol wurde dasselbe aus starkem Alkohol umkrystallisiert und so in derben, z. t. zu Drusen vereinigten Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 149—150° erhalten. Aus der Mutterlauge liess sich durch nochmaliges Verdünnen nach längerem Stehen eine weitere Abscheidung erzielen.

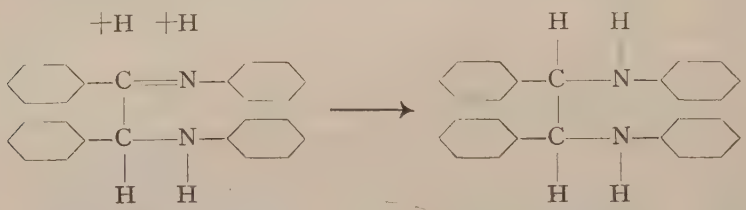
Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Da nach den gemachten Erfahrungen die beabsichtigte halbseitige Reduktion des Benzildianils infolge der Gleichwertigkeit der beiden Azomethingruppen anscheinend nicht möglich ist, lag es nahe, das erhaltene weisse Produkt als die vierfach, d. h. an beiden Doppelbindungen hydrierte Verbindung aufzufassen:

[1]) Die Anwendung saurer Reduktionsmittel verbietet sich wegen der Unbeständigkeit des Benzildianils gegen Säuren.



Dasselbe Produkt war daher bei der Reduktion des Benzoïnanilanilids zu erwarten:



Von dieser Voraussetzung ausgehend habe ich auch das letztere der Reduktion unterworfen und gefunden, dass hier ebenfalls Natrium und Amylalkohol am schnellsten zum Ziel führen. Ich verfuhr wie beim Benzildianil angegeben, wobei gleichfalls ein rein weisses, wohl krystallisiertes Produkt erhalten wurde.

Dasselbe erwies sich als völlig identisch mit dem aus Benzildianil gewonnenen, so dass die oben ausgesprochene Vermutung hinsichtlich der Konstitution eine neue Stütze erhielt. Vollends bestätigt wurde dieselbe durch die Ergebnisse der Analyse:

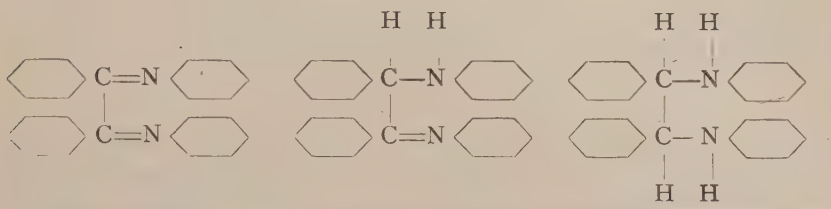
0,1269 g gaben 0,4010 g $CO_2$ und 0,0795 g $H_2O$.

0,1138 g lieferten 9,0 ccm feuchten Stickstoff bei 22,5° und 712 mm.

| Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 85,71 | 85,51 |
| H = 6,59 | 6,90 |
| N = 7,70 | 8,18 |

Das Dianilidohydrobenzoïn erwies sich als eine sehr beständige Verbindung. Es wird z. B. durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht verändert. Vor allem aber sitzt der Wasserstoff sehr fest und konnte durch oxydierende Einflüsse nicht abgespalten werden (bei der Einwirkung von acetonischer Permanganatlösung lieferte das Produkt ölige Schmieren). Durch Kochen mit Säuren konnte das Dianilidohydrobenzoïn

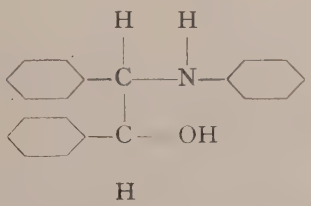
nicht in Hydrobenzoïn und Anilin zerlegt werden, wurde vielmehr auch hier unverändert zurückerhalten. Es verhält sich somit dem Benzoïnanilid analog, dessen Anilidgruppe ebenfalls nicht durch Säuren abgespalten wird. Ebenso verhält sich die Anilidgruppe des Benzoïnanilanilids, während dessen Anilgruppe, gleich jenen des Benzildianils, leicht eliminiert werden kann. Die 3 Verbindungen:



(Benzildianil) (Benzoïnanilanilid) (Dianilidohydrobenzoïn)

bilden demnach bezüglich ihrer Beständigkeit gegen Säuren eine fortlaufende Reihe.

Da der Abbau des Produktes versagte, suchte ich dasselbe aus Hydrobenzoïn und 2 Molekülen Anilin synthetisch darzustellen, erhielt jedoch trotz Anwendung von Kondensationsmitteln und Arbeiten im Rohr bei Temperaturen bis 250° das Hydrobenzoïn in der Regel unverändert zurück. In einigen Fällen konnten kleine Mengen eines farblosen, bei 93° schmelzenden und eines bei 119° schmelzenden Körpers isoliert werden; letzteres dürfte das von Voigt[1]) durch Reduktion von Benzoïnanilid erhaltene Mono-anilid-derivat des Hydrobenzoïns, von der Form:



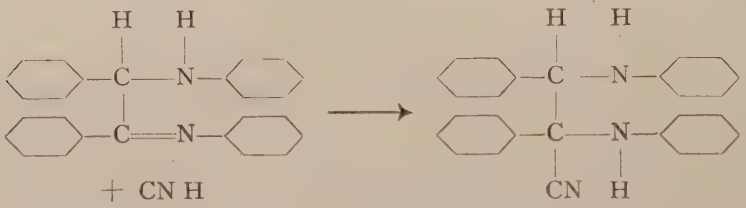
sein, das ebenfalls bei 119° schmilzt und ganz entsprechende Eigenschaften besitzt.

[1]) K. Voigt, Journal f. pr. Ch. (2) 34, 13.

## Anlagerung von Blausäure an Benzoïnanilanilid.

Die zuletzt beschriebene Reihe von Versuchen bezweckte die synthetische Darstellung des Benzoïnanilanilids; ursprünglich war dasselbe jedoch auf Grund einer Abbaureaktion, nämlich der Abspaltung von Blausäure, aus dem Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn erhalten worden.

In Umkehrung dieses Prozesses habe ich nun versucht, Blausäure an das Benzoïnanilanilid anzulagern, und so das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn im Sinne des Schemas:

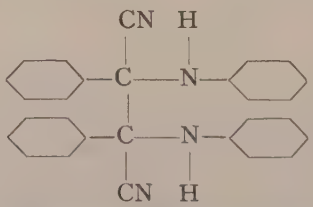



zurückzugewinnen.

Es gelang mir dies auch, womit zugleich ein weiterer Beitrag für die allgemeine Anlagerungsfähigkeit der Blausäure an Schiffsche Basen geliefert ist.[1])

Ein glatter Verlauf der Reaktion lässt sich durch mehrstündiges Erhitzen von fein pulverisiertem Benzoïnanilanilid mit etwa der 10—15fachen Menge absoluter Blausäure im Rohr auf 90—100° erzielen. Hierbei kann man, bei der Schwerlöslichkeit beider Substanzen, deutlich den Fortschritt des Prozesses verfolgen, indem das grüngelbe Pulver allmählich durch schöne weisse Nädelchen ersetzt wird. Zur Förderung der Einwirkung ist es nötig, das Rohr öfters unter Beobachtung der gebotenen

[1]) Wie das Benzoïnanilanilid liess sich auch das Benzildianil additionell mit Blausäure vereinigen. Man erhält dabei ein rein weisses, bei 184° unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzendes Produkt, dessen der Formel:




(Dicyanhydrobenzildianil)
(Dianilidodi-μ-cyanhydrobenzoïn)

entsprechende Konstitution daraus folgt, dass es beim Ueberschmelzen wieder Blausäure abgibt und Benzildianil liefert.

Vorsichtsmassregeln aus der Wasserbadkanone zu nehmen und umzuschütteln, andernfalls kann leicht ein Teil des festsitzenden Ausgangsproduktes unverändert bleiben.

Die Anlagerung der Blausäure erfolgt auch schon bei längerem Stehenlassen von fein zerriebenem Benzoïnanilanilid mit einem grossen Ueberschuss von Blausäure in der Kälte. Weniger vorteilhaft ist vorheriges Auflösen in Aether oder Pyridin, da hierdurch anscheinend die Wirkung der Blausäure abgeschwächt wird. Auch Versetzen mit etwas Alkali hatte wegen der sehr rasch eintretenden Zersetzung der Blausäure keinen günstigen Erfolg. Es steht dies im Widerspruch mit den guten Erfahrungen, welche Knoevenagel[1]) und andere bei Anwendung dieses Mittels machten, was sich wohl aus der Schwerlöslichkeit der Substanz erklären dürfte.

Da sich das erhaltene Produkt nach allen seinen Eigenschaften als Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn erwies, so ist damit die schon von V. Rhomberg versuchte Synthese aus Benzoïnanilanilid und Blausäure verwirklicht. Dass Rhomberg seinerzeit keinen Erfolg hatte, ist darin begründet, dass das von ihm benutzte Ausgangsprodukt überhaupt nicht Benzoïnanilanilid, sondern das von Lachowicz[2]) fälschlicherweise[3]) dafür gehaltene Diphenylindol war.

## Versuche, das Benzoïnanilanilid in Diphenylindol überzuführen.

Bei der Darstellung des Benzoïnanilanilids aus Benzoïnanilid und Anilin wurde bereits darauf hingewiesen, dass die bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche fast sämtlich zum Diphenylindol führten. Nach Bischler und Fireman[4]) ist hierbei zunächst die Bildung eines Zwischenproduktes von der Konstitution:

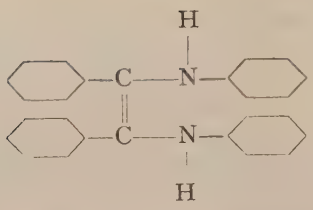
---

[1]) Knoevenagel, Ber. 37, 4065 (1904); Dieckmann und Kämmerer, Ber. 38, 2977 (1905).

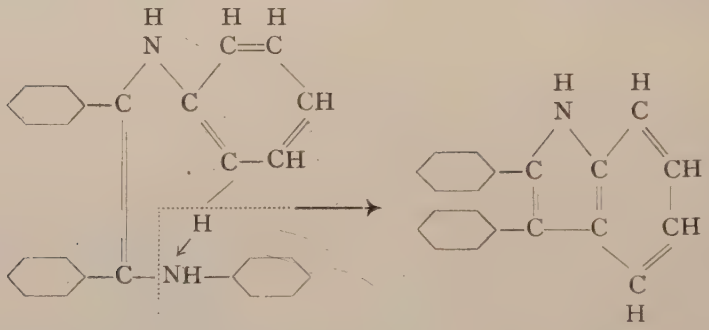
[2]) Lachowicz, Wiener Monatsh. 14, 289 (1893).

[3]) Japp u. Murray, Ber. 26, 2638 (1893).

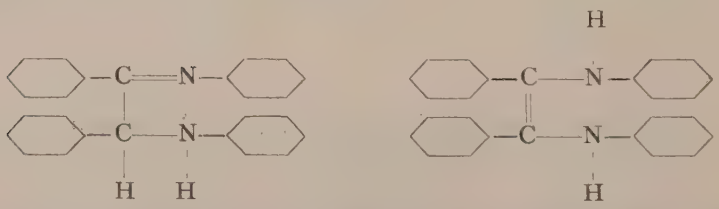
[4]) Bischler u. Fireman, Ber. 26, 1336 (1893).



anzunehmen, welches dann unter Abspaltung von Anilin in Diphenylindol übergeht:

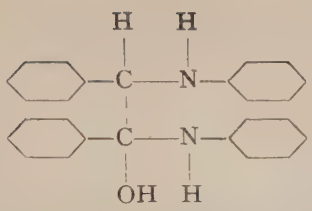


Das Benzoïnanilanilid ist nun, wie der Vergleich der Formeln:

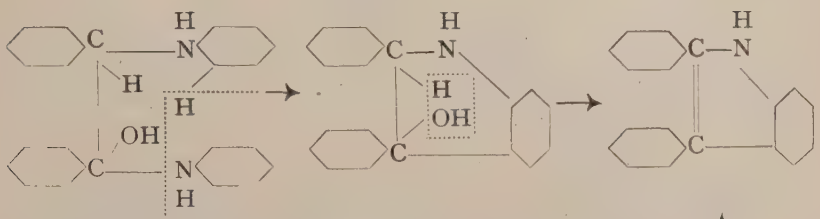


lehrt, tautomer zu jenem Zwischenprodukt, und sehr wohl könnte es sich daher in dieses unter bestimmten Bedingungen umlagern und dann Indol bilden. Obwohl ich aber das Benzoïnanilanilid unter den verschiedensten Verhältnissen mit den von Bischler und Fireman benutzten Kondensationsmitteln (Chlorzink bezw. salzsaures Anilin) u. a. behandelte, konnte ich jedoch in keinem Falle die Bildung des Indols beobachten.

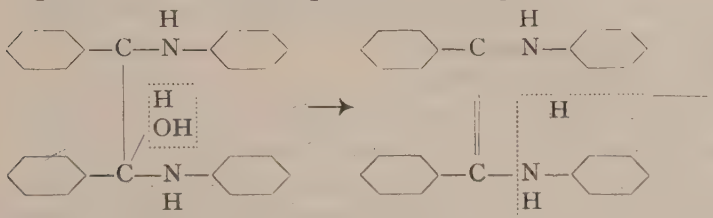
Es scheint demnach, dass die Bildung des Diphenylindols überhaupt nicht über das Benzoïnanilanilid hinweg verläuft, sondern über das Additionsprodukt von der Form:



Je nachdem nun zunächst Anilin oder Wasser abgespalten wird, vollzieht sich der weitere Prozess der Indolbildung dann entweder im Sinne des Schemas:



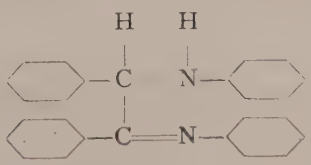
oder über das von Bischler und Fireman angenommene Zwischenprodukt hinweg:



## Ergänzendes über das Benzoïnanilanilid.

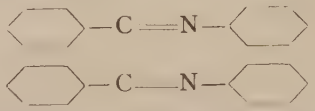
Im Anschluss an vorstehend mitgeteilte Untersuchungen sei noch kurz auf einige charakteristische Eigenschaften des Benzoïnanilanilids aufmerksam gemacht, die bei den bisher behandelten Reaktionen nicht schon besprochen wurden.

Vergleicht man die Farbe des Benzoïnanilanilids mit der des Benzildianils, so muss es auffallen, dass ersteres:



trotzdem es nur eine chromo-

phore Gruppe enthält, doch an Intensität der Farbe das Benzildianil mit seinen zwei Azomethingruppen:



weit übertrifft: — Benzoïnanilanilid ist in derben Krystallen sattgoldgelb, in feinkrystallinem bezw. pulverisiertem Zustande citronengelb mit lebhaftem Grünstich — Benzildianil dagegen, besonders als Pulver, lediglich blassgelb.

Eine triftige Erklärung für diese Tatsache ist schwer zu geben; dass es sich hiebei aber doch um eine allgemeinere Erscheinung handelt, beweisen die von O. Fischer[1]) beschriebenen Verbindungen der Form:

von denen die erstere, das Diphenyldihydrochinoxalin, schöne, gelbe Prismen bildet, während die zweite Verbindung, das Diphenylchinoxalin, farblos ist.

Interessant ist ferner, dass in beiden Fällen auch insoweit eine Analogie besteht, als die Dihydroprodukte schon durch den Luftsauerstoff in die wasserstoffärmeren Verbindungen übergeführt werden und in guter Ausbeute erst erhalten werden konnten, als ihre Darstellung unter Luftabschluss durchgeführt wurde.

Beim Benzoïnanilanilid findet diese Oxydation durch den Luftsauerstoff sowohl beim Erhitzen für sich, als mit Lösungsmitteln statt; besonders glatt erhält man das Benzildianil beim Durchsaugen von Luft durch eine warme Lösung des Benzoïnanilanilids in Pyridin oder Phenol und Ausfällen mit Wasser oder verdünntem Alkohol. Die Oxydation vollzieht sich auch schon, wenn man fein pulverisiertes Benzoïnanilanilid, in einem der genannten Lösungsmittel suspendiert, an der Luft stehen lässt. Dabei kann man deutlich den von Tag zu Tag stattfindenden Fortschritt der Umwandlung beobachten: das lebhaft grünstichige

[1]) O. Fischer, Ber. 24, 719 (1891).

Pulver des Benzoïnanilanilids macht allmählich den derben, blassgelben sechsseitigen Platten bezw. sargförmigen Prismen des Benzildianils Platz. Bei ungestörter Ausbildung wurden nicht selten Krystalle bis zu 15 mm Durchmesser erhalten.

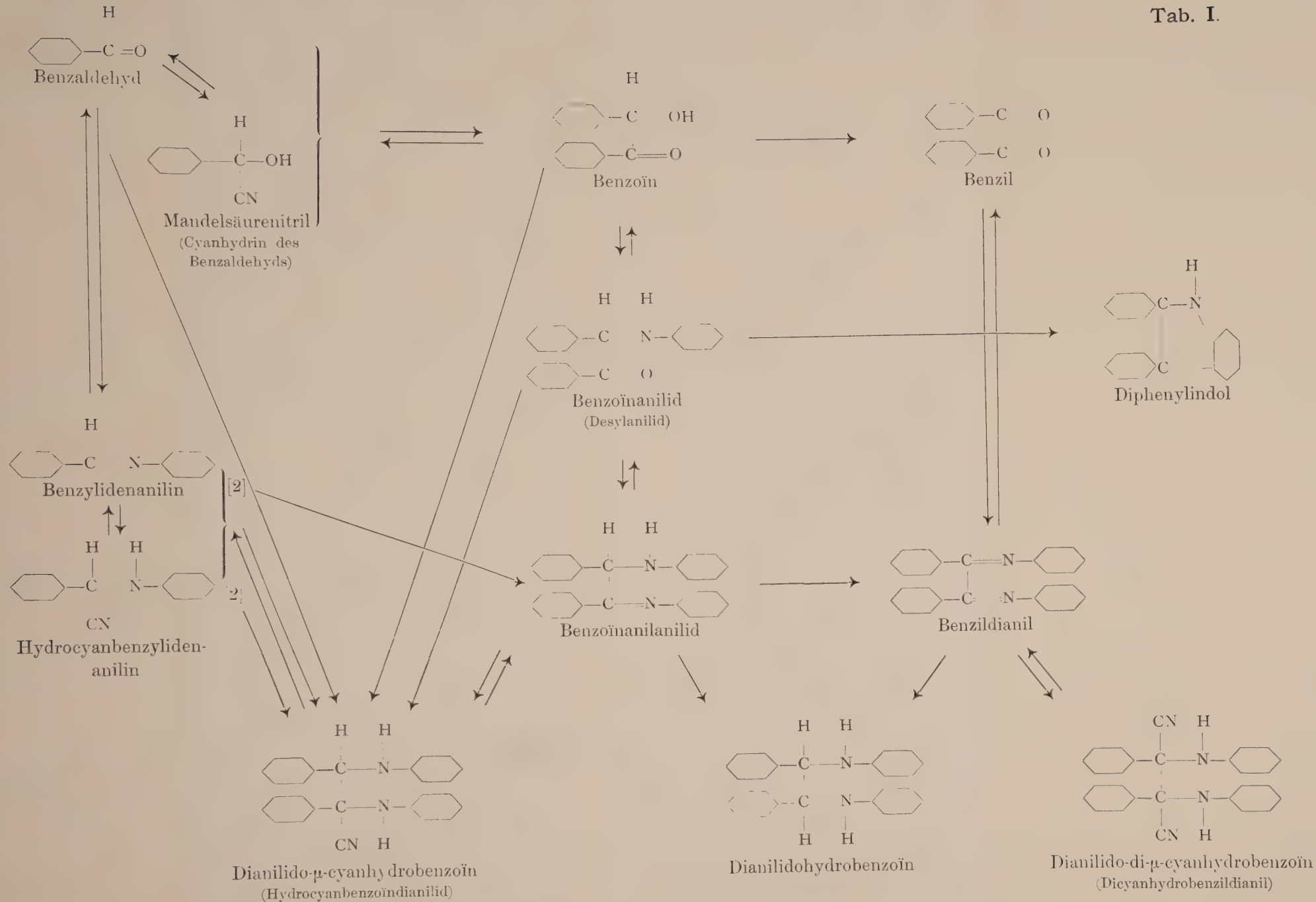
Zum Schluss möchte ich noch kurz eines Körpers gedenken, der nach Bildung und Verhalten das Anlagerungsprodukt eines Petrolätherbestandteils an das Benzoïnanilanilid zu sein scheint.

Derselbe entsteht, wenn man Lösungen des Benzoïnanilanilids in reichlichen Mengen Pyridin oder Benzol mit dem 15- bis 20fachen Volumen leicht siedenden Petroläthers versetzt; es scheiden sich dann nach 24stündigem Stehen farblose, zu Drusen vereinigte, lanzettförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt je nach dem Lösungsmittel zwischen 126—130° schwankt. Ganz gleiche Krystalle konnten auch aus Petroläther oder Ligroïn allein erhalten werden. Das Schmelzen erfolgt unter plötzlicher Gasentwicklung und Gelbfärbung, wobei sich ein Geruch nach Petroläther bemerkbar macht; aus der mit Methylalkohol versetzten Schmelze erhält man Benzildianil. Die Substanz ist äusserst zersetzlich, schon beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle und werden gelb; momentan erfolgt ihre Umwandlung in Benzildianil beim Auflösen in warmem Alkohol oder beim Verdunsten der Benzol-Petrolätherlösung.

Da der Körper sich nur in ganz verdünnten Petrolätherlösungen (etwa 1:500) und nur in schlechter Ausbeute bildet, gelang es mir bei seiner leichten Zersetzlichkeit nicht, für die Analyse ausreichende Mengen reiner Substanz anzusammeln. Trotzdem kann ich aber mit Sicherheit aussprechen, dass der Körper sich nicht etwa vom Benzildianil ableitet, denn dieses bleibt, genau denselben Bedingungen, wie oben für das Benzoïnanilanilid angegeben, unterworfen, stets unverändert.

Zur Veranschaulichung der durch die vorstehend geschilderten Untersuchungen erreichten Abrundung des zum Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn bezw. Benzoïnanilanilid gehörigen Gebietes ist hier ein Schema sämtlicher behandelten Reaktionen beigefügt:

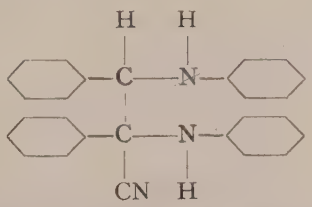
Tab. I.


Benzaldehyd
Mandelsäurenitril
(Cyanhydrin des Benzaldehyds)
Benzoïn
Benzil
Benzoïnanilid
(Desylanilid)
Diphenylindol
Benzylidenanilin
[2]
[2]
Hydrocyanbenzyliden-anilin
Benzoïnanilanilid
Benzildianil
Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn
(Hydrocyanbenzoïndianilid)
Dianilidohydrobenzoïn
Dianilido-di-μ-cyanhydrobenzoïn
(Dicyanhydrobenzildianil)

# II.

# Ueber einige Reaktionsprodukte aus Benzoïn, Meta-Toluidin und Blausäure.

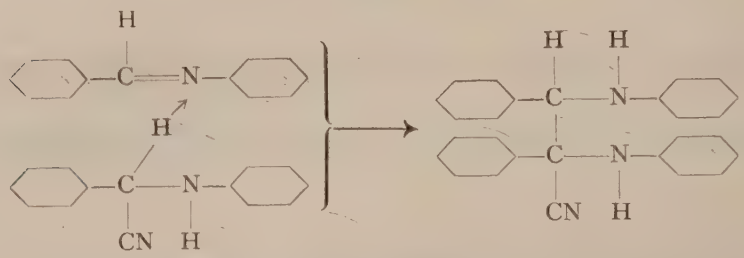
Wie bereits im ersten Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführt worden ist, hatte sich Fr. Flessa zur Aufgabe gestellt, die Konstitution des zuerst von V. Rhomberg erhaltenen und als Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn:



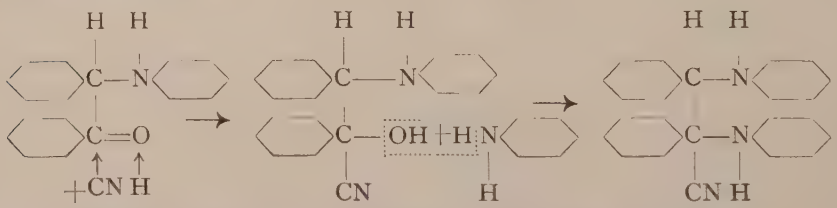
angesprochenen Körpers definitiv zu beweisen. Rhomberg hatte seine Verbindung bei dem Versuch erhalten, Nitrile Schiff'scher Basen mit Ketonen unter dem Einfluss alkoholischen Kalis zu kondensieren, nach Analogie der von W. v. Miller und Plöchl[1]) mit Nitrilen Schiff'scher Basen und Aldehyden durchgeführten allgemeinen Reaktion (vergl. die Einleitung zum I. Teil). Es entstand jedoch ein gänzlich unerwartetes Produkt, für welches Rhomberg die angeführte Formel wahrscheinlich machte; er stützte sich dabei hauptsächlich auf die Ergebnisse, die er beim Abbau der Substanz erzielt hatte. Flessa dagegen gelang es, die Konstitution des Körpers durch eine Anzahl neuer Synthesen endgiltig sicher zu stellen.

[1]) W. v. Miller und Plöchl, Ber. 31, 2699 (1898).

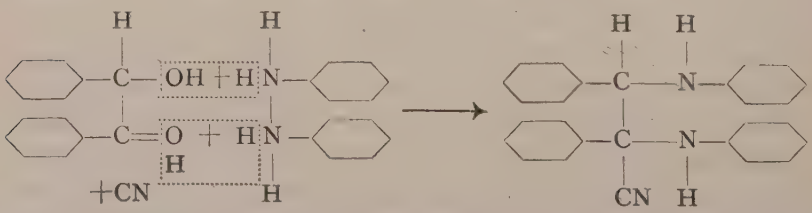
Die erste dieser Synthesen ist eigentlich nur eine Abänderung der ursprünglichen Darstellungsweise der Rhombergschen Verbindung aus Hydrocyanbenzylidenanilin und alkoholischem Kali, sofern sie den Aufbau derselben durch Kondensation von Schiff'scher Base mit dem korrespondierenden Nitril unter dem Einfluss von Cyankalium erreicht:



Bei der zweiten verwandelte Flessa das Benzoïnanilid in das Cyanhydrin und kondensierte dieses mit einem weiteren Molekül der Base:

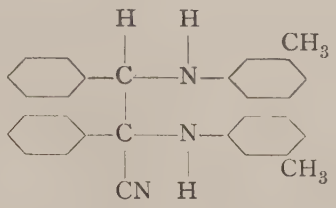


Letztere Synthese liess sich auch direkt vom Benzoïn aus durch Erhitzen desselben mit Anilin und absoluter Blausäure im Druckrohr unter Zusatz eines Kondensationsmittels verwirklichen:



Im Anschluss hieran hatte Flessa seine neuen Synthesen auch mit einer Reihe von anderen primären aromatischen Aminen, u. a. mit o- und p-Toluidin, durchgeführt und stets die gewünschten Kondensationsprodukte in guter Ausbeute erhalten. Als er

jedoch nach der zuletzt beschriebenen Methode Benzoïn, Meta-Toluidin und Blausäure, mit salzsaurem Meta-Toluidin als Kondensationsmittel, im Rohr auf 100° erhitzte, erhielt er statt des nach seinem ersten Verfahren entstandenen normalen Reaktionsproduktes von der Konstitution:



einen gänzlich verschiedenen, blassrosa gefärbten Körper vom Schmelzpunkt 90° [1]).

Die Aufklärung dieses von Flessa nicht näher untersuchten Produktes und die Ermittelung der Bedingungen, unter denen statt desselben das reguläre Kondensationsprodukt entsteht, bildet den Hauptteil vorliegenden Abschnittes; ausserdem habe ich gezeigt, wie sich der Vorgang bei der Bildung der Flessa'schen Verbindung im einzelnen abspielt.

## A. Darstellung der Verbindung von Flessa.

Flessa hatte den Körper vom Schmelzpunkt 90° bei siebenstündigem Erhitzen von Benzoïn (5 g), m-Toluidin (6 g), salzsaurem m-Toluidin (3 g) und absoluter Blausäure (15 ccm) im Druckrohr auf 100° erhalten. (Privatmitteilung.)

Bei Einhaltung dieser Vorschrift wurde zwar das beschriebene Produkt gewonnen, doch war seine Isolierung aus der Mutterlauge infolge hartnäckig anhaftender Verunreinigungen bei seiner leichten Löslichkeit sehr zeitraubend und verlustreich. Zu besseren Resultaten gelangte ich, als ich den Zusatz von salzsaurem m-Toluidin stark beschränkte und in folgender Weise verfuhr:

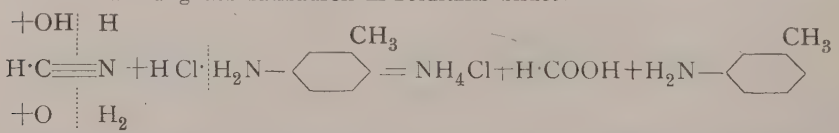
[1]) Flessa, Diss. S. 55.

In Druckröhren aus Jenenser Normalglas[1]) wurden gleiche Gewichtsteile Benzoïn, m-Toluidin und absolute Blausäure unter Zusatz einer geringen Menge salzsauren m-Toluidins (etwa $^1/_{10}$ vom m-Toluidin[2]) 15 Stunden im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt und die Röhren im Anfangsstadium des Erwärmens, um eine bessere Durchmischung zu ermöglichen, wiederholt kräftig geschüttelt. Es trat allmählich völlige Lösung ein; nach und nach wurde der Rohrinhalt jedoch wieder trübe, indem sich Wasser abspaltete. Zum Schluss stellte das Reaktionsprodukt einen gelben Syrup dar, über dem sich eine klare Wasserschicht angesammelt hatte.

Nach Verdunsten der Blausäure wurde der Rohrinhalt mit möglichst wenig warmem Methylalkohol aufgenommen und die Lösung stehen gelassen[3]); nach einiger Zeit schieden sich dann

[1]) In Röhren aus gewöhnlichem, leicht schmelzbarem Glase zeigte sich Blausäure stets schon zu einem Zeitpunkte zersetzt, wo in Jenaer Normalglas-Bombenröhren bei gleicher Beschickung und gleichzeitigem Erhitzen in derselben Wasserbadkanone noch keine Spur von Polymerisationsprodukten zu erkennen war. Erstere waren meist schon nach zweistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad total schwarz, während letztere in der Regel selbst nach 10, ja nach 20—30 Stunden noch hellen Inhalt zeigten. Anscheinend greift hiernach die Blausäure gewöhnliches Glas unter Herausnahme alkalischer Bestandteile an. Es ist ja bekannt, dass solche bereits in Spuren zur Zersetzung von Blausäure — selbst bei gewöhnlicher Temperatur — Anlass geben können.

[2]) Bei Anwendung grösserer Mengen salzsauren m-Toluidins schieden sich schon nach etwa zweistündigem Erhitzen derbe weisse Krystalle an der Wanduug ab, während die Lösung völlig klar blieb. Die weisse Substanz erwies sich als Chlorammonium, das sich durch Verseifung von Blausäure unter Mitwirkung des salzsauren m-Toluidins bildet:



Gänzliches Weglassen des salzsauren m-Toluidins ist, trotzdem auch auf diese Weise das gewünschte Produkt erhalten wurde, nicht empfehlenswert, da in derartig beschickten Röhren, selbst in solchen aus Jenenser Normalglas, meist schon nach kurzer Zeit Zersetzung der Blausäure eintrat.

[3]) Bei Beschickungen mit grösserem Zusatz von salzsaurem m-Toluidin, z. B. bei den von Flessa angegebenen Mengenverhältnissen, musste natürlich zuerst von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltriert werden. Das Reaktionsprodukt wurde dann aus der Mutterlauge in lebhaft rosa gefärbten, schmierigen Warzen, nach mehrmaligem Umkrystallisieren in bei 93° schmelzenden Blättchen erhalten; die Intensität der Farbe hatte jedoch kaum nachgelassen. Auch Kochen mit Tierkohle, Versetzen mit Metallsalzlösungen und Wiederausfällen durch Schwefelwasserstoff u. dergl. hatte keinen Erfolg; mit Hilfe von Reduktionsmitteln liess sich zwar ein nahezu farbloses, bei 94° schmelzendes Produkt erzielen, doch stellte sich die Farbe beim Liegen an der Luft bald wieder ein.

schwach rosa gefärbte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 95—96° lag. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol, bezw. Alkohol und Aether stieg der Schmelzpunkt auf 98° und blieb dann konstant. Das Produkt war nunmehr rein weiss und besass ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Besonders grosse Krystalle (bis zu 6 mm Durchmesser) liessen sich durch langsames, freiwilliges Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung im Erlmeyer-Kolben erzielen: Dieselben stellten schön ausgebildete, klare Rhomboëder dar, während die aus konzentrierten Lösungen erhaltenen Krystalle mehr als flache Tafeln oder Blättchen ausgebildet waren; stets jedoch war deren Begrenzungsform rhombisch. In manchen Fällen waren die Rhomboëder zu Säulen entwickelt, welche jedoch stets Spaltflächen parallel zur Basis erkennen liessen und dadurch lebhaft an Kalkspaltkrystalle erinnerten. Regelmässig ausgebildete, hexagonale Säulen mit Pyramidenendflächen wurden seltener beobachtet.

Die Elementaranalyse der so erhaltenen reinen Substanz ergab folgende Werte:

0,1477 g lieferten 17,6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° u. 723 mm
0,1926 g » 23,3 » » » » 18° » 718 »
0,1106 g gaben 0,3291 g $CO_2$ und 0,0653 g $H_2O$
0,2417 g » 0,7191 g » » 0,1415 g »

In Prozenten: N = 12,83; 12,96
C = 81,10; 81,14
H = 6,54; 6,49

Die hieraus erhaltenen Atomzahlen sind:

N = 0,9 C = 6,8; H = 6,4
oder auf N = 1 umgerechnet: C = 7,5; H = 7,1

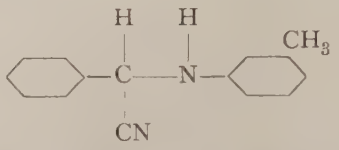
Diesen Werten entspricht die Formel $C_{15}H_{14}N_2$:

Berechnet: N = 12,62
C = 81,08
H = 6,31.

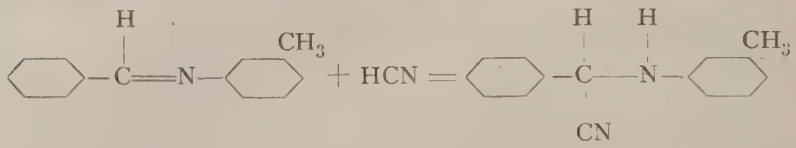
Nun haben Sachs und Goldmann[1]) einen Körper dieser Zusammensetzung mit dem Schmelzpunkt 97° bereits beschrieben:

[1]) Sachs und Goldmann, Ber. 35, 3332 (1902).

es ist das α-Cyanobenzyl-m-toluidin (Hydrocyanbenzyliden-m-toluidin):



d. h. das Blausäureadditionsprodukt des Benzyliden-m-toluidins:



In der Tat gab die nachstehend mitgeteilte Untersuchung Identität mit dieser Verbindung.

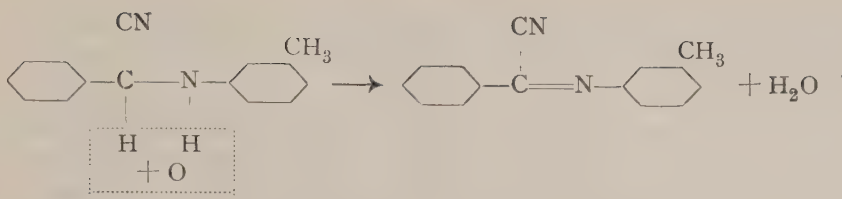
Auch Flessa hatte das α-Cyanobenzyl-m-toluidin bereits in Händen gehabt und dasselbe für seine eingangs erwähnte erste Synthese des Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïns benutzt. Dass er es in dem Produkt, welches er nach seiner zweiten Synthese (aus Benzoïn, m-Toluidin und Blausäure) erhielt, nicht wieder erkannte, war dadurch bedingt, dass die demselben hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen den Habitus des sich ausscheidenden Produktes stark verändern und den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken.

## B. Konstitutionsbeweis.

### I. Oxydation.

Wie soeben bereits erwähnt, beschreiben Sachs und Goldmann gelegentlich ihrer Untersuchung über die α-Cyanobenzylaniline und μ-Cyanazomethine[1]) das α-Cyanobenzyl-m-toluidin als weisses Produkt vom Schmelzpunkt 97°. Die nämlichen Autoren haben nun dieses Hydrocyanbenzyliden-m-toluidin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung zum Cyanazomethin oxydiert, das nach ihnen gleichfalls einen gut krystallisierten, wohl definierten Körper darstellt:

[1]) Sachs und Goldmann, Ber. 35, 3319 (1902).




Zu derselben Verbindung gelangte ich, als ich der Vorschrift von Sachs und Goldmann folgend, das Produkt von Flessa der Oxydation mit Permanganat unterwarf.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das anzuwendende Aceton[1]) nach dem Trocknen mit Chlorcalcium eine halbe Stunde am Rückflusskühler über fein zerriebenem Kaliumpermanganat erhitzt und dann von diesem abdestilliert. Je 100 g dieses so gereinigten Acetons lösten bei längerem Erwärmen mit Permanganatpulver bei 40° etwas über 4 g des letzteren.

60 g dieser Lösung wurden in mehreren Portionen in die siedende, acetonische Lösung des bei 98° schmelzenden Produktes durch das Kühlrohr eingetragen[2]). Nach kurzem Erhitzen war die Lösung völlig entfärbt; noch warm wurde vom abgeschiedenen Braunstein, der zugleich das Alkali quantitativ mitgerissen hat, abfiltriert und der Rückstand nochmals mit Aceton ausgekocht. Beide Filtrate wurden vereinigt und das Aceton auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei ein gelbes Oel hinterblieb. Ein Teil desselben ging anscheinend bereits mit den letzten Anteilen des Acetons über, da das Destillat gleichfalls stark gelb gefärbt war.

Der ölige Rückstand wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und nach dem Abkühlen auf −20° stark angerieben; doch schieden sich selbst nach eintägigem Stehenlassen in der Kältemischung keine Krystalle ab. Auch Verdünnen mit etwas Wasser führte nicht zum Ziel; deshalb wurde ein Teil der Lösung nach Verdunsten des Alkohols mit Aether aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel wieder abdestilliert.

[1]) E. Sachs, Ber. 34, 501 (1901).

[2]) Auf die angewandten 5 g sind theoretisch 2,25 g nötig; obige 60 g Acetonlösung enthielten 2,4 g; ein grösserer Ueberschuss an Oxydationsmittel kann nach den Beobachtungen der oben genannten Autoren zu weitergehenden Zersetzungen führen.

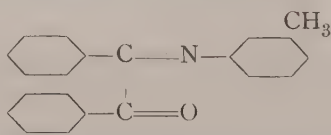
Jetzt schieden sich in der Tat aus dem restierenden Oel beim Einstellen in feste Kohlensäure nach starkem Anreiben und längerem Stehen schöne gelbe, zu Drusen vereinigte, anscheinend hexagonale Prismen ab, mit Hilfe deren dann auch die auf $-20^0$ abgekühlte Hauptmenge beim Impfen zum Erstarren zu bringen war. Der erhaltene Krystallbrei wurde auf einen vorher gut gekühlten Tonteller aufgetragen und die noch anhaftenden Schmieren durch vorsichtiges Auswaschen mit kaltem Methylalkohol entfernt. Das lebhaft gelb gefärbte Rohprodukt schmolz zwischen $36—40^0$ und, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, bei $42^0$. Bei höherem Erhitzen destillierte dasselbe ohne Zersetzung.

Dieselben Eigenschaften geben Sachs und Goldmann für das Phenyl-μ-cyanazomethin-3-tolyl an; seine Bildung bei der Oxydation des zur Untersuchung stehenden Produktes beweist also dessen Identität mit dem α-Cyanobenzyl-m-toluidin.[1])

## II. Verseifung.

Zu diesem Zwecke wurde das in Frage stehende Produkt in die 4—5fache Menge konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und die unter schwachem Erwärmen entstehende Lösung auf dem Wasserbade so lange gelinde weiter erhitzt, bis ein in Wasser gegebener Tropfen gerade keine Trübung mehr erzeugte. Die erhaltene Lösung war nur schwach gelblich gefärbt. Nach dem Verdünnen und Erkalten wurde sie in mit Eis gekühltes über-

[1]) Im Anschluss hieran möchte ich einen bei orientierenden Oxydationsversuchen zum Vergleich dargestellten neuen Körper erwähnen, nämlich das Mono-m-tolilbenzil:




Dasselbe entsteht bereits bei längerem Erwärmen molekularer Mengen von Benzil und m-Toluidin auf Wasserbadtemperatur, doch gelingt ein quantitativer Verlauf der Reaktion nur bei mehrstündigem Erhitzen im Einschlussrohr auf $150^0$. (Dabei ist nach meinen Erfahrungen sowohl ein Ueberschuss der Base, wie auch Steigerung der Temperatur über $160^0$ zu vermeiden, da sich sonst stets auch Di-m-tolilbenzil bildet [s. S. 49]). — Das Mono-m-tolilbenzil ist in Alkohol leicht löslich und wird daraus in blassgelben Prismen vom Schmelzpunkt $78^0$ erhalten; von Säuren wird es glatt in seine Komponenten gespalten.

schüssiges Ammoniak nach und nach eingetragen. Dabei schieden sich rein weisse Flocken aus, die nach völligem Abklären der Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem, schwach ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen wurden. Um die letzten Spuren von Säure zu entfernen, wurde das Produkt mit verdünnter Ammoniaklösung erwärmt, wobei es schmolz; nach dem Erkalten stellte es im feuchten Zustande eine zähe, plastische Masse dar, die beim Trocknen auf dem Tonteller bald erhärtete. Das Gewicht übertraf, nach dem Pulverisieren und völligem Trocknen im Exsiccator, die angewandte Menge um ein geringes. — Das Produkt wurde nun mit Benzol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, oder mit Aether aufgenommen und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt: beim Stehen schieden sich rein weisse Krystalle ab und zwar aus konzentrierten Lösungen in Warzen, aus sehr verdünnten in zu Drusen vereinigten, derben Prismen. Der Schmelzpunkt lag, nach nochmaligem Umkrystallisieren, bei 109° und blieb dann konstant.

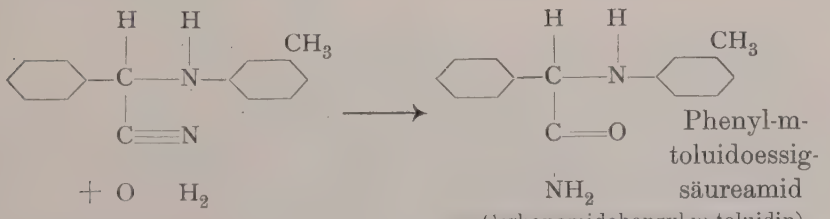
Der so erhaltene Körper erwies sich als völlig identisch mit einem auf gleiche Weise aus synthetisch dargestelltem α-Cyanobenzyl-m-toluidin gewonnenen Verseifungsprodukt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,0680 g lieferten 7,7 ccm Stickstoff bei 22° und 718 mm
0,1377 g » 0,3784 g Kohlensäure und 0,0865 g Wasser

| Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$: |
|---|---|
| C = 74,96 | C = 75,00 |
| H = 6,95 | H = 6,67 |
| N = 11,81 | N = 11,67 |

Es liegt also in dem Verseifungsprodukt das bisher nicht beschriebene Säureamid des α-Cyanobenzyl-m-toluidins vor, das nach folgender Gleichung:



(α-Carbonamidobenzyl-m-toluidin)

Phenyl-m-toluidoessigsäureamid

(3-Tolylhydrazomethinphenyl-μ-carbonamid)

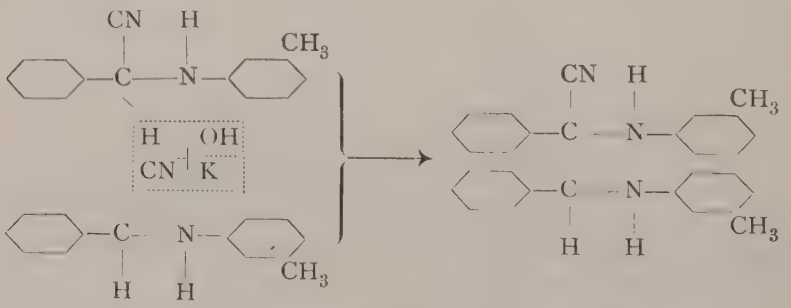
entstanden ist.

Nachdem im Vorstehenden durch das Ergebnis der Oxydation bezw. Verseifung die Identität der Verbindung von Flessa mit dem α-Cyanobenzyl-m-toluidin bewiesen war, sei im Folgenden noch eine Reihe kleinerer Versuche angeführt, welche noch einzeln den Beweis für die Anwesenheit der Benzyliden- und der Nitrilgruppe, sowie des m-Toluidin-Restes in dem Produkt liefern.

Beim Erhitzen für sich, über den Schmelzpunkt, färbt sich der Körper gelb und lässt den Geruch nach Blausäure, bezw. bei längerem Erhitzen mehr jenen nach Benzaldehyd erkennen. Ebenso tritt der Blausäuregeruch auch beim Kochen mit Phenol auf; ein in den Dampf gehaltener mit Silbernitrat befeuchteter Glasstab beschlägt sich dick mit käsigem Cyansilber.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren macht sich Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar; beim Uebersättigen der Lösung mit Alkali ist der charakteristische Geruch des m-Toluidins wahrzunehmen.

Unterwirft man das Nitril nach der Methode von Flessa[1]) der Kondensation mit alkoholischem Kali, so resultiert ein schön weisses Produkt, das nach einmaligem Umkrystallisieren bei 173° schmilzt, und sich nach seinen Reaktionen als das nach der Gleichung:



entstehende Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn erweist.

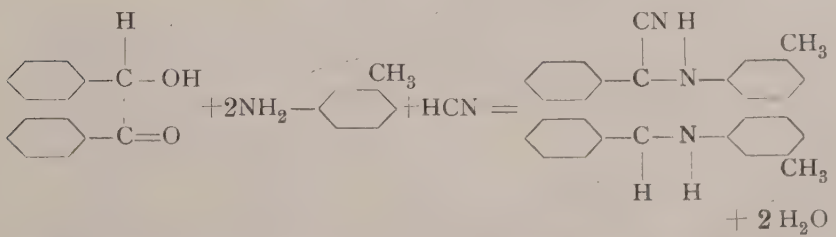
Zum Schluss sei noch auf den direkten Vergleich des im Rohr aus Benzoïn[2]) und des nach der Methode von Tiemann[3]) aus Benzaldehyd, m-Toluidin und Blausäure gewonnenen Pro-

[1]) Flessa, Diss. S. 54.
[2]) Vgl. S. 39 u. ff.
[3]) Tiemann, Ber. 15, 2028 (1882).

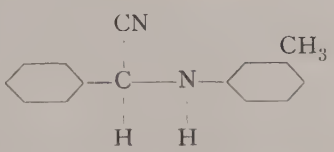
duktes hingewiesen. Das hierbei anfangs in Tafeln bezw. Blättchen erhaltene Nitril wurde in überschüssigem Alkohol gelöst und einesteils im offenen Kölbchen durch langsames Verdunsten zur Krystallisation gebracht, andernteils mit Aether versetzt und verkorkt stehen gelassen. Dabei wurden in beiden Fällen dieselben charakteristischen rhomboëdrischen Krystallformen erzielt, wie bereits auf Seite 41 beschrieben. Ebenso ergab sich eine lückenlose Uebereinstimmung bezüglich der oben mitgeteilten Reaktionen.

## C. Die einzelnen Phasen der Bildung des α-Cyanobenzyl-m-Toluidins bei der Reaktion von Flessa.

Nach vorstehend angeführten Untersuchungen dürfte ein Zweifel an der Konstitution der Verbindung von Flessa ausgeschlossen sein. Ihre Bildung aus Benzoïn, m-Toluidin und Blausäure war jedoch abnorm, da bisher keine derartige Reaktion beobachtet worden war. Im Gegenteil wollte ja Flessa aus obigen Komponenten im Sinne der Gleichung:




das Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn darstellen, was ihm mit anderen primären aromatischen Aminen, z. B. o- und p-Toluidin, glatt gelungen war. Der in Wirklichkeit erhaltene Körper, eben das α-Cyanobenzyl-m-toluidin:

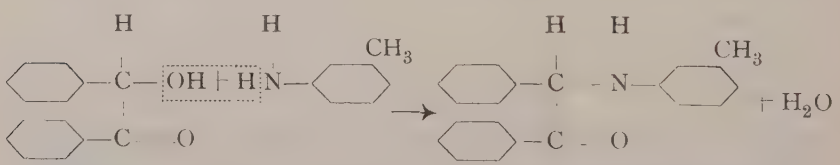



muss jedoch unter Spaltung des Benzoïnkomplexes entstanden gedacht werden.

Für die Bildung des α-Cyanobenzyl-m-toluidins lagen nun zwei Möglichkeiten vor: Entweder wird das Benzoïn schon als solches bei den herrschenden Bedingungen (hohe Temperatur, Druck, Einfluss der Ingredenzien) in 2 Moleküle Benzaldehyd gespalten, der nun seinerseits mit m-Toluidin und Blausäure das Nitril liefern konnte, — oder es tritt zuerst eine Kondensation des Benzoïns mit den anwesenden Komponenten ein und das hieraus entstandene Produkt zerfällt bei der Anlagerung von Blausäure unter Spaltung des Benzoïnkerns.

Um ein klares Bild der sich abspielenden Vorgänge zu erhalten, war es wünschenswert, die dabei auftretenden Zwischenprodukte zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Dauer des Erhitzens beschränkt. Dabei wurde in der Tat an Stelle des Nitrils ein anderes Produkt erhalten. Dasselbe war stark gelb gefärbt, zeigte einen Schmelzpunkt von 125° und erwies sich als stickstoffhaltig, entwickelte aber weder beim Erhitzen für sich, noch beim Kochen mit Phenol Blausäure. Aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich war, umkrystallisiert, wurde es in derben Krystallen erhalten, die bei 126—127° schmolzen.

Diesen Schmelzpunkt gibt Flessa für das von ihm dargestellte Benzoïn-m-toluid an und tatsächlich liess sich der gelbe Körper mit einem gemäss der Gleichung:



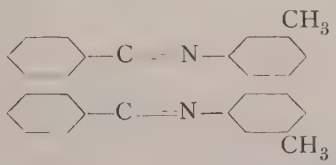
dargestellten Präparat genannter Verbindung identifizieren.

Beim Erhitzen mit m-Toluidin und Blausäure auf 100° geht das Benzoïn-m-toluid glatt in das α-Cyanobenzyl-m-toluidin über, ist also ein Zwischenprodukt der Reaktion von Flessa. Der weitere Verlauf der Reaktion musste jedoch unbedingt noch mehrere Phasen umfassen, es wurde daher versucht, noch andere Zwischenprodukte zu gewinnen.

[1]) Bezüglich der Konstitution dieser »Desyl«-derivate sei auf die Arbeiten von Japp und Murray (Ber 25, 2638), sowie Bischler und Fireman (Ber. 25, 1336) verwiesen.

Bisher hatte ich stets bei der Temperatur des siedenden Wasserbades gearbeitet; in der Folge wurden statt dessen eine Reihe von Versuchen bei ermässigter Temperatur ausgeführt, die nun tatsächlich wieder einen neuen Körper ergaben. Als ich beispielsweise molekulare Mengen Benzoïn und m-Toluidin mit Blausäure (unter Zusatz von etwas salzsaurem m-Toluidin) mehrere Stunden auf 80—90° erhitzte, erhielt ich als Hauptprodukt einen weissen, hochschmelzenden Körper[1]), der in warmem Alkohohl schwer löslich war und aus Essigäther in schönen Nadeln erhalten werden konnte, die bei 173° schmolzen. Höher erhitzt, färbte sich die Schmelze gelb, wobei zugleich eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte. Beim Kochen mit Phenol trat gleichfalls Gelbfärbung und starker Blausäuregeruch auf; aus der mit Methylalkohol versetzten Lösung schieden sich schön gelbe, sargförmige Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 110—111° schmolzen.

Zur Erkenntnis der Natur des neu isolierten weissen Produktes führte nun der Umstand, dass die durch Kochen mit Phenol daraus erhaltene Verbindung beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäure in glatter Weise in Benzil (Schmelzpunkt 95°) und m-Toluidin gespalten werden konnte. Die gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 110—111° war also, wie auch der Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Produkte (vgl. S. 44) bewies, das schon von Flessa beschriebene Benzil-di-m-tolil:[2])

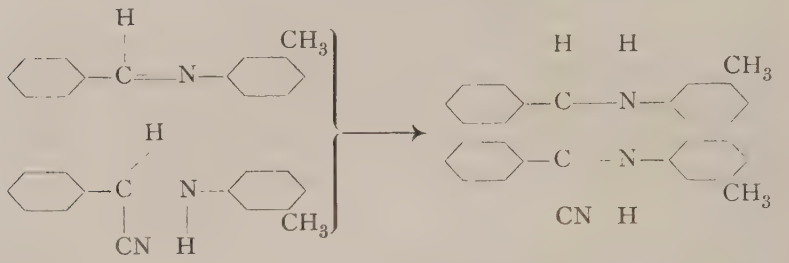



Das letztere hatte Flessa gleichfalls durch Kochen mit Phenol aus dem durch Kondensation von Benzyliden-m-toluidin

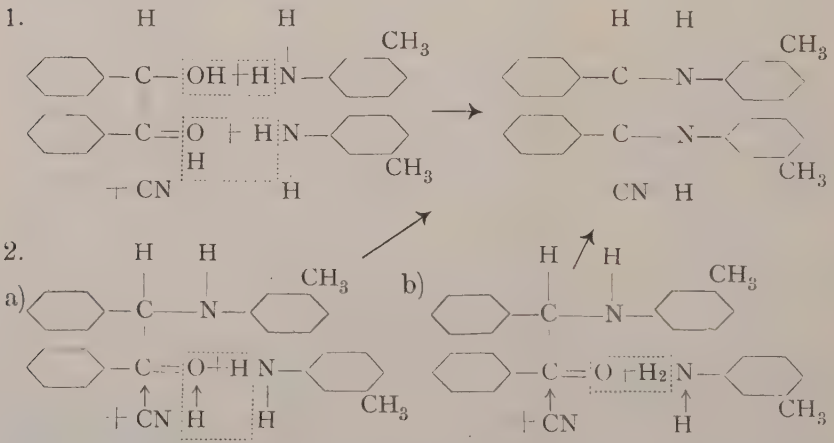
[1]) Zu demselben Resultat gelangte ich bei Anwendung von Benzoïn-m-toluid an Stelle des Benzoïns; ebenso liess sich ein Teil der Blausäure mit bestem Erfolge durch absoluten Alkohol ersetzen; auch hiebei durfte die angegebene Temperatur nicht wesentlich überschritten werden, da sonst bereits eine gewisse Menge des Nitrils vom Schmelzpunkt 98° entstand.

[2]) Flessa gibt den Schmelzpunkt 108—109° an.

und Hydrocyanbenzyliden-m-toluidin (n. S. 38) gewonnenen Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn von der Konstitution:



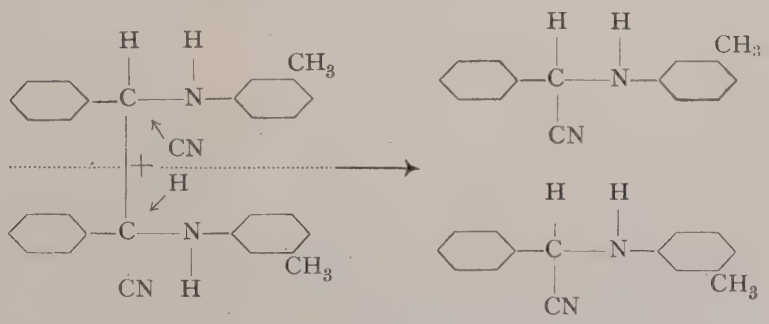
erhalten; und ein nach diesem Verfahren dargestelltes Präparat des letztgenannten Körpers stimmte im Schmelzpunkt, Aussehen und Gesamtverhalten mit dem zweiten Reaktionsprodukt aus Benzoïn, m-Toluidin und Blausäure völlig überein. Damit ist die Identität dieser Verbindung mit dem Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn bewiesen. Seine Bildung aus Benzoïn, m-Toluidin und Blausäure, bezw. aus Benzoïn-m-toluid [1]) lässt sich wie folgt formulieren:



[1]) Ob dabei unter Anlagerung der Blausäure zuerst Cyanhydrin gebildet wird, und dann dieses mit dem m-Toluidin unter Wasserabspaltung reagiert (a) — wie bei der von Fr. Flessa mit der entsprechenden Anilverbindung ausgeführten Reaktion — oder ob dabei zuerst das Benzoïn-m-toluido-toluid entsteht und an dieses sich Blausäure anlagert (b) — wie bei der von mir mit dem Benzoïnanilanilid durchgeführten Reaktion (s. I T. S. 30) — liesse sich nur durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten entscheiden; möglicherweise verlaufen beide Prozesse nebeneinander.

Hiermit war die von Flessa ursprünglich ins Auge gefasste Reaktion der Darstellung des Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïns verwirklicht.

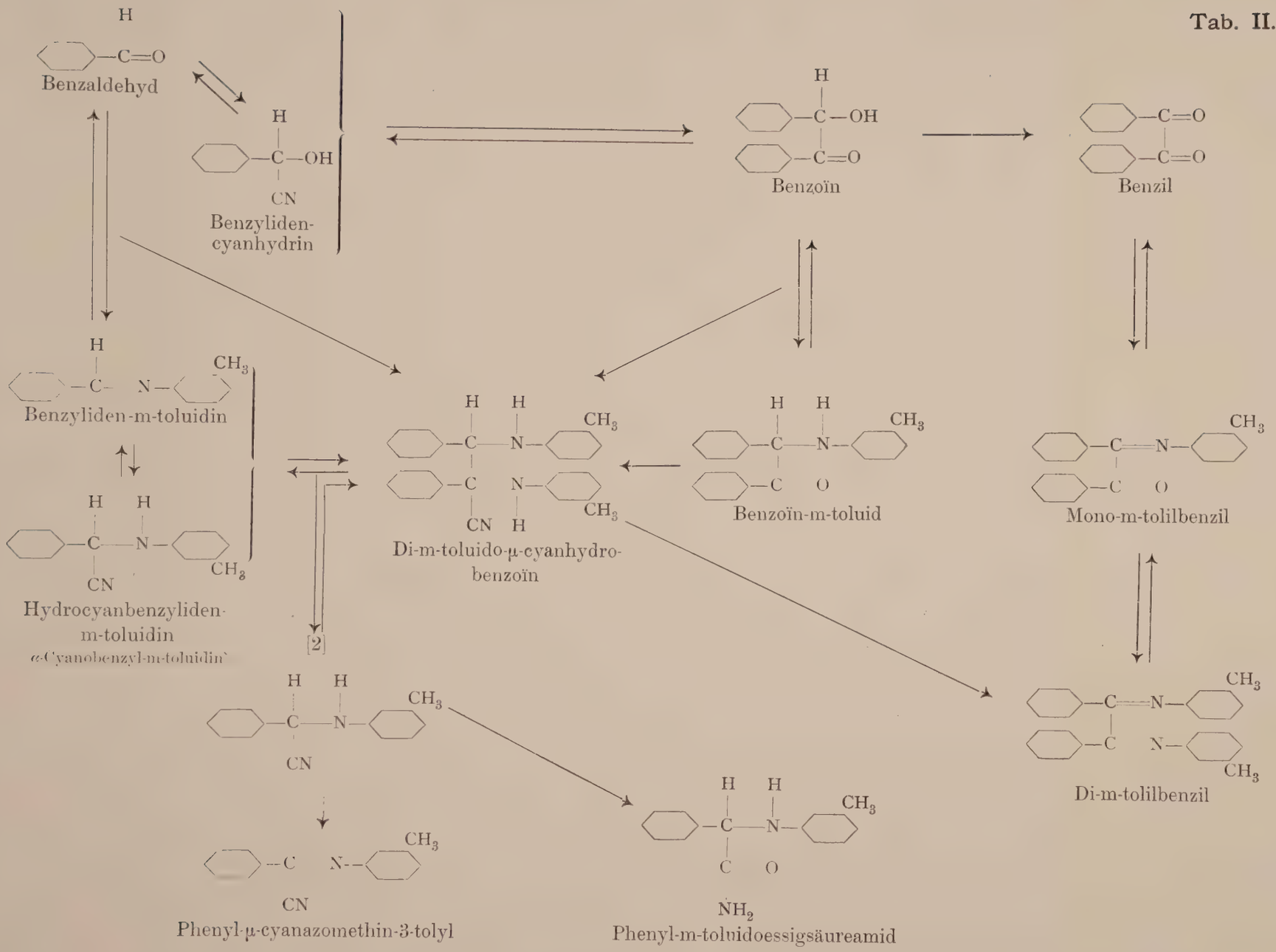
Es war nun noch zu beweisen, dass das isolierte Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn ein Zwischenprodukt bei der Bildung des α-Cyanobenzyl-m-toluidins aus Benzoïn, m-Toluidin und Blausäure darstellt. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung mit der 15—20fachen Menge absoluter Blausäure im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt: dabei tritt in der Tat Spaltung in den bei 98° schmelzenden Körper ein. Bei Anwendung einer geringeren Quantität Blausäure ist die Zersetzung wegen der Schwerlöslichkeit des Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïns nicht vollständig; ebenso ist die Einhaltung der hohen Temperatur erforderlich. Der Prozess geht unter Beteiligung der Blausäure von statten und ist nicht etwa nur eine Folge der herrschenden Temperatur- und Druckverhältnisse; denn beim Erhitzen mit anderen Solventien, z. B. absolutem Alkohol, unter den gleichen Bedingungen, wird die hochschmelzende Verbindung unverändert zurückgewonnen. Die Wirkung der Blausäure besteht in einer Spaltung[1]) des Benzoïnkerns unter Anlagerung ihrer Bestandteile. Der Vorgang wird ausgedrückt durch das Schema:



Di-m-toluido-μ-cyanhydrobenzoïn — 2 Moleküle α-Cyanobenzyl-m-toluidin.

[1]) Vgl. hiezu I. Teil S. 16. — Das Dianilido-μ-cyanhydrobenzoïn wird dagegen selbst bei 30stündigem Erhitzen mit Blausäure im Einschlussrohr auf 100° nicht gespalten; auch Zusatz von salzsaurem Anilin und Steigerung der Temperatur auf 120° hatte keinen Erfolg.

Tab. II.


Benzaldehyd
Benzyliden-cyanhydrin
Benzoïn
Benzil
Benzyliden-m-toluidin
Hydrocyanbenzyliden-m-toluidin
α-Cyanobenzyl-m-toluidin
[2]
Di-m-toluido-μ-cyanhydro-benzoïn
Benzoïn-m-toluid
Mono-m-tolilbenzil
Di-m-tolilbenzil
Phenyl-μ-cyanazomethin-3-tolyl
Phenyl-m-toluidoessigsäureamid

# Lebenslauf.

Zu Rüssingen in der Rheinpfalz am 16. Juli 1882 als Sohn des Gutsbesitzers Peter Bernhard geboren, wandte sich Verfasser vorliegender Arbeit nach Absolvierung der Realanstalt am Donnersberg und der damals (1898) neu errichteten K. Industrieschule (jetzigen Oberrealschule) zu Kaiserslautern dem Studium der Chemie zu. Zunächst bezog er die K. Technische Hochschule zu München, dann auf zwei Semester die Ruperto-Carola zu Heidelberg, wo er die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren Curtius, Dittrich, Kuno Fischer, Hettner, Jannasch, Pfitzner, Quincke, Rosenbusch, Salomon, Thode und Wolff besuchte. Im 4. Semester zur Vorprüfung nach München zurückgekehrt, legte er 1904 das Diplom-Examen ab, worauf er vom Herbst dieses Jahres bis Juni 1906 im organischen Laboratorium vorliegende Untersuchungen durchführte. An der Technischen Hochschule besuchte er die Vorlesungen und Übungen der Professoren und Dozenten: F. Bauer, E. Baur, Ebert, Hahn, Harz, Haushofer, W. v. Hertz, Hofer, Lintner, Lipp, Muthmann, Oebbeke, v. Reber, Rohde, Schultz, Ultsch und Voit.

Beim Abschluss seines Studiums sei ihm gestattet, allen seinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle aufrichtigsten Dank auszusprechen.